Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 106
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg
Mention : SCIENCES

par

W. GRAFF
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE :

Contribution à l'étude par analyse thermique de quelques mélanges binaires

2e THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 29 Juin 1934 devant la Commission d'examen :

MM. CORNEC, Président.
CHRÉTIEN, ROLLET } Examinateurs.

POITIERS
IMPRIMERIE « L'UNION »
2, RUE THIBAUDEAU, 2

1934

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 106
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg
Mention : SCIENCES

par

W. GRAFF
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès-Sciences

1re THÈSE :

Contribution à l'étude par analyse thermique de quelques mélanges binaires

2e THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 29 Juin 1934 devant la Commission d'examen :

MM. CORNEC, Président.
CHRÉTIEN, ROLLET } Examinateurs.

POITIERS
IMPRIMERIE « L'UNION »
2, RUE THIBAUDEAU, 2

1934

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	E. Rothé, professeur de Physique du Globe.	
Doyen honoraire	E. Bataillon.	
Professeurs honoraires.	E. Chatton.	
	E. Esclangon.	
	M. Fréchet.	
	H. Gault.	
	M. Gignoux.	
	L. Hackspill.	
	E. de Margerie.	
	G. Ribaud.	
	E. Topsent.	
	H. Villat.	
Professeurs	C. Valiron	Analyse supérieure.
	P. Weiss	Physique générale.
	H. Ollivier	Physique générale.
	C. Houard	Botanique.
	E. Terroine	Physiologie générale.
	J. de Lapparent	Minéralogie et Pétrographie.
	R. Thiry	Mécanique rationnelle.
	G. Cerf	Calcul différentiel et intégral.
	G. Dubois	Géologie et Paléontologie.
	P. Flamant	Mathématiques générales.
	E. Cornec	Chimie générale.
	A. Danjon	Astronomie.
	P. de Beauchamp.	Zoologie et anatomie comparée.
	L. Bounoure	Biologie générale.
	R. Romann	Chimie minérale et Chimie physique.
	G. Foex	Physique expérimentale.
	N.	Chimie organique.
	H. Chermezon	Botanique.
	G. Rempp	Physique du Globe.
	J. Lacoste	Physique du Globe.
	G. Hugel	Chimie du Pétrole.
	H. Weiss	Physico-chimie du Pétrole.
Maîtres de conférences.	Ch. Staehling	Chimie appliquée.
	P. Soleillet	Physique Mathématique.
	R. Bonnet	Physique et Chimie biologiques.
	A. Roussel	Mathématiques générales.
	A. Chrétien	Chimie minérale.
	J. Maresquelle.	Botanique
	R. Hovasse	Biologie générale.
	P.-A. Remy	Zoologie.
	H. Cartan	Mathématiques.
	H. Forestier	Chimie.
	L. Néel	Physique générale.
	A. Weil	Mathématiques.
	N.	Géologie du Pétrole.
	N.	Minéralogie.
Secrétaire	M. G. Cuvier.	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A mon maître :

Monsieur L. HACKSPILL

Professeur à la Sorbonne

A Monsieur A. P. ROLLET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552728_0050

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE, PAR ANALYSE THERMIQUE, DE QUELQUES MÉLANGES BINAIRES.

INTRODUCTION.

D'après la théorie électronique, l'atome de l'élément bore est constitué par un noyau central portant cinq charges positives autour duquel gravitent deux couches d'électrons :

Une couche K complète avec deux électrons ;

Une couche extérieure L comprenant trois électrons.

Cela fait admettre une valence trois et la possibilité d'une valence cinq.

La plupart des composés du bore (halogénures de bore, acides boriques, borates) ont des formules qui s'accordent de façon satisfaisante avec la valence trois. Si on considère les borures d'hydrogène actuellement connus, on constate que leurs formules ne s'accordent plus avec la trivalence du bore. Tels sont entre autres les hydrures B^2H^6 et B^4H^{10}. Certains auteurs ont admis pour le bore la valence quatre, d'autres les valences trois et cinq.

Le chlore se combine directement aux bore chauffé vers 400°. La combinaison formée, le trichlorure BCl^3, souligne bien la trivalence. On peut se demander si un autre chlorure peut être obtenu, mettant en évidence une autre valence du bore.

C'est ainsi que nous avons entrepris une étude du système chlore-chlorure de bore Mais aucune combinaison entre le chlore et le trichlorure ne s'est révélée.

L'analyse thermique nous a servi à construire le diagramme de solidification du système binaire chlore-chlorure de bore. L'appareil utilisé devait en particulier permettre l'obtention de mélanges de composition connue de corps qui, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique sont gazeux. De plus, le chlorure de bore doit être manipulé à l'abri de toute humidité.

Nous nous sommes inspiré des dispositifs réalisés pour les gaz liquéfiés par Guye, Baume, Briner et leurs collaborateurs (1) et de ceux utilisés par Stock (2) pour la manipulation des composés du bore.

Ayant en main une méthode expérimentale d'analyse thermique convenant à des gaz liquéfiés, nous avons abordé l'étude de quelques autres systèmes binaires.

Notre travail se divise en deux parties :

Dans la première nous décrivons la méthode et les dispositifs expérimentaux que nous avons employés.

Dans la seconde partie nous indiquons les résultats obtenus dans l'étude des quatre systèmes :

1) Chlore — chlorure de bore.

2) Acide chlorhydrique — chlorure de bore.

3) Oxytrichlorure de phosphore — chlorure de bore.

4) Chlore — oxytrichlorure de phosphore.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Je tiens à remercier Monsieur le professeur Hackspill d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Il m'a conseillé l'étude du système binaire chlore — trichlorure de bore. Ses encouragements m'ont été d'un bien précieux secours.

Bien avant la fin de la mise au point du dispositif expérimental, M. Hackspill quittait Strasbourg pour la Sorbonne.

M. A. P. Rollet a bien voulu alors s'intéresser à mes travaux. C'est lui qui a attiré mon attention sur le système binaire chlore — oxytrichlorure de phosphore. Qu'il me soit permis de le remercier ici de l'intérêt constant qu'il m'a prodigué au cours de ces recherches.

Première Partie.

TECHNIQUES EMPLOYÉES.

Lorsqu'on veut procéder à des recherches quantitatives sur des systèmes constitués par des gaz liquéfiés, le premier problème qui se pose est la détermination exacte de la masse du gaz ou des gaz liquéfiés, que l'on met en œuvre.

Nous verrons dans le premier chapitre comment nous avons obtenu des mélanges de gaz liquéfiés de composition connue. Dans le chapitre deuxième nous étudierons la méthode expérimentale d'analyse thermique de ces mélanges.

CHAPITRE PREMIER.

OBTENTION DE MÉLANGES DE COMPOSITION CONNUE.

Il nous faut introduire, dans un tube de verre contenant essentiellement un agitateur et un thermomètre, un mélange de titre bien connu de corps qui, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique sont pour la plupart gazeux.

Nous opérons en vase clos et vide d'air. On distille alors les constituants qui viennent se condenser dans l'appareil où se feront les déterminations.

Les substances sont primitivement contenues dans des ampoules de verre, qui sont introduites dans un appareil analogue à celui représenté par les figures 1 et 2, la pointe se logeant dans le canal du boisseau du robinet. Une légère rotation de la clé permet de briser la pointe de l'ampoule. La substance qui y est contenue distille dans le tube laboratoire dont on a refroidi les parois. L'ampoule ayant été tarée préalablement, on la pèse vide pour déterminer le poids de la substance introduite.

Il faut naturellement recueillir quantitativement les petits débris de verre résultant de l'opération. Une certaine expérience dans ce genre de manipulation permet de couper la pointe avec beaucoup de netteté et d'éviter ainsi toute possibilité d'erreur.

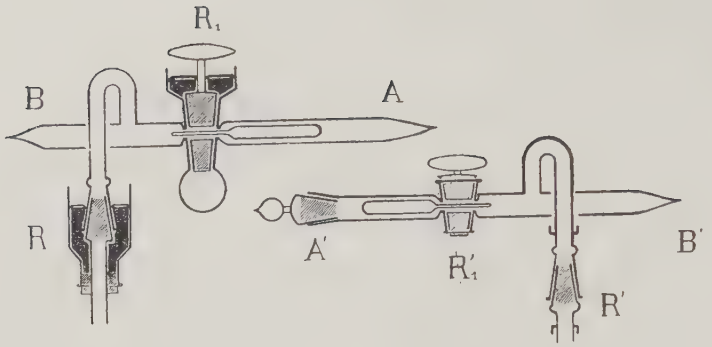


Fig. 1 Fig. 2

Dispositifs pour ouvrir les ampoules.

Ce dispositif d'ouverture des tubes scellés a déjà été décrit par MM. Hackspill et Couder (3).

Nous allons voir maintenant comment les différents corps utilisés ont été manipulés.

A. — Introduction du chlorure de bore.

§ 1. *Technique.* — Le chlorure de bore attaque fortement même à la température ordinaire, toutes les substances organiques ; il se fixe en particulier sur la graisse des robinets ; par contre il n'agit pas sur le mercure. Les robinets graissés sont donc à éliminer du dispositif expérimental, de même tout joint, autre que des joints de mercure. La figure 3 donne l'ensemble du dispositif d'introduction du chlorure de bore.

Le dispositif de R_1 à R servant à ouvrir les ampoules est dédétaillé suffisamment dans la figure 1 pour ne nécessiter aucune explication supplémentaire.

Les valves V_1 et V_2 sont des appareils se substituant aux robinets et garantissant une fermeture étanche. Des robinets tels que R_1 et r_1 n'auraient pas pu être utilisés à leur place parce que, assurant une étanchéité parfaite vis-à-vis de l'extérieur ils ne l'assurent plus entre les deux orifices du robinet. La valve de Stock (2) figure 4 est essentiellement composée d'un tube en U : a_1 c a_2 portant dans chaque branche une plaque en verre poreux d'Iéna p_1 et p_2 (perméabilité n° 4) laissant passer aisément les gaz, mais étanches vis-à-vis du mercure jusqu'à une pression de

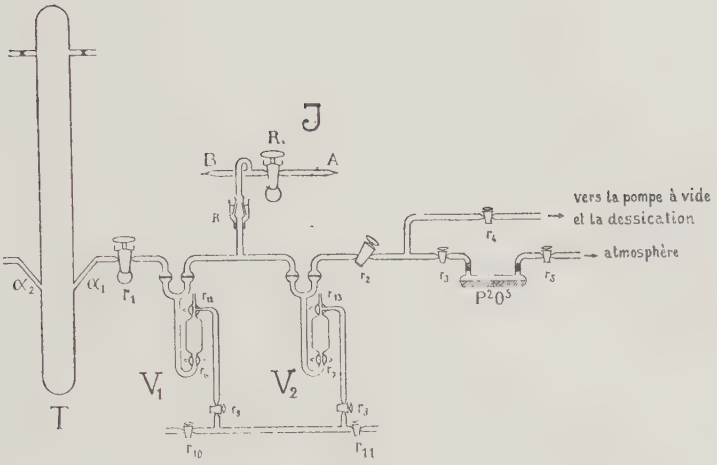


Fig 3.

Dispositif d'introduction du chlorure de bore.

T = tube laboratoire.
V_1 V_2 = valves de Stock.
R = rodage non graissé à joint de mercure.
R_1 = robinet — —
r_1 = — — —
r_2 à r_5 = robinets à voie inclinée graissés.
r_6 à r_{11} = robinets ordinaires.
r_{12} et r_{13} = robinets à trois voies.

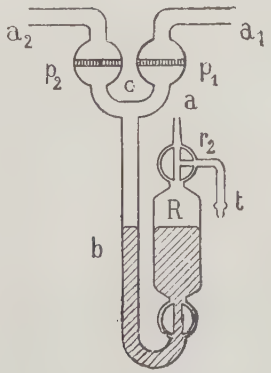


Fig. 4.

Valve de Stock.

l'ordre de 4 kg au cm^2. La courbure c du tube en U est reliée à un réservoire de mercure R, le tout est complété par un robinet simple r_1 empêchant le retour du mercure si une pression s'établit dans une des branches du tube en U, et par un robinet à 3 voies r_2 faisant communiquer le réservoir R avec l'atmosphère par a et avec une trompe à eau par t. — Le fonctionnement d'un tel appareil se comprend facilement.

Admettons que la valve soit disposée dans un appareil dans lequel on fait le vide. On veut isoler l'une de l'autre les canalisations a_1 et a_2. En r_2 on fait communiquer R avec l'atmosphère et on ouvre r_1. Le mercure monte dans le tube b jusqu'en p_1 et p_2 ; on ferme r_1.

Pour réaliser à nouveau la communication $a_1 c\ a_2$ on ouvre r_1 et on met en communication R avec t par r_2. La trompe à eau donnant une pression d'environ 20 mm. de mercure, est largement suffisante pour abaisser le niveau du mercure au-dessous de c.

L'appareil fonctionne même si la différence de pression entre a_1 et a_2 est notable. Ajoutons que le mercure décolle facilement en p_1 et p_2.

Revenons à la figure 3 ; il semble à priori que le robinet r_1 pourrait être supprimé. Son utilité est expliquée par l'étude du système chlore-chlorure de bore. A — 100° C la tension de vapeur du chlore est de 15 mm. de mercure, à — 80° elle est de 60 mm. (4). Le chlore sec se combine facilement au mercure et la tension est encore suffisante aux températures basses auxquelles nous opérons, pour donner très vite lieu à des pertes de chlore, si celui-ci peut atteindre le mercure des valves.

Le robinet r_1 est un très gros robinet, soigneusement rodé. Un bain de mercure l'isole de l'atmosphère.

Ce robinet doit empêcher les vapeurs de chlore d'arriver sur le mercure des valves ; et en fait il s'est montré suffisamment efficace car après un long usage le mercure des valves et des robinets était intact.

§ 2. *Mode opératoire* (voir figure 3).

Le tube d'introduction J est scellé à son extrémité B. Par A on introduit une ampoule tarée de trichlorure de bore en engageant la pointe dans le boisseau de R_1 et on scelle l'extrémité A au chalumeau. On fait le vide dans tout l'appareil grâce à une

pompe à vapeur de mercure du modèle Dunoyer. On laisse ensuite l'appareil en communication avec des tubes d'anhydride phosphorique pour obtenir une dessication absolue. L'extrémité α_2 du tube laboratoire T étant fermée, on plonge la base de celui-ci dans l'oxygène liquide. On ferme le robinet r_2 et la valve V_2, le robinet r_1 et la valve V_1 restant ouverts. Pour diminuer la pression du chlorure de bore, on refroidit l'ampoule en disposant autour de l'extrémité R_1A du tube J de la neige carbonique contenue dans une rigole en bois. On brise alors la pointe de l'ampoule en tournant légèrement R_1 et on enlève la neige carbonique. Le chlorure de bore distille du tube J à travers V_1 et r_1 dans T. Quant toute la substance a distillé, on ferme V_1, on ouvre V_2 et on laisse rentrer de l'air sec par r_2. Dès lors on peut enlever le tube J du rodage R, on ouvre le tube en A et éventuellement en B pour recueillir l'ampoule vide et sa pointe. Par une nouvelle pesée on détermine le poids de substance introduite.

On peut ensuite charger J d'une nouvelle ampoule, fermer A et B et adapter le tube au rodage R. On évacue soigneusement la partie R_1 R V_2 r_2 de l'appareil, on ferme r_2 et V_2 et on ouvre V_1. L'appareil est prêt pour une nouvelle addition. Connaissant le diamètre intérieur des tubes ayant servi à confectionner les ampoules, et la densité du chlorure de bore, à l'état liquide, on peut évaluer d'avance avec une certaine approximation la quantité de la substance qu'on introduira dans le tube laboratoire. La détermination exacte est fourni par les pesées après l'introduction.

B. — Introduction du chlore.

Le principe utilisé ici est le même que pour l'introduction du chlorure de bore. L'appareil diffère cependant.

§ 1. *Technique.* — La technique est déterminée par le fait que le chlore attaque le mercure. Le dispositif expérimental est représenté par la figure 5.

Les joints de mercure sont inutilisables pour l'introduction du chlore. Le lubréfiant spécial que nous utilisons pour les robinets est formé de 60 o/o de vaseline et 40 o/o de parafine. Le mélange chauffé est traité par un courant de chlore sec. Le produit obtenu est étendu en couche mince et on fait le vide dessus dans un excicateur. On peut admettre qu'il ne donne lieu ni

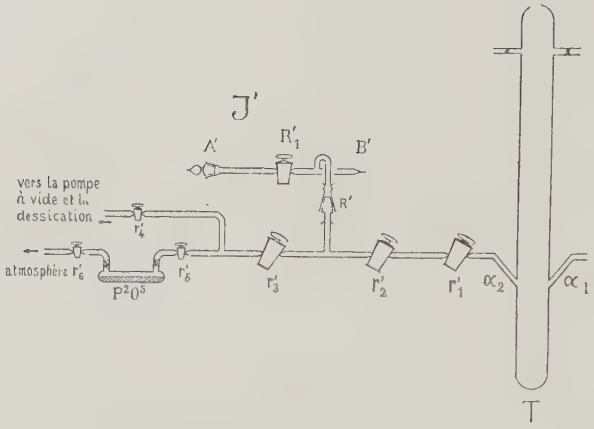


Fig. 5.

Dispositif d'introduction du chlore.

T = tube laboratoire.
R' = rodage (graisse spéciale).
R'_1 = robinet droit très fort (graisse spéciale).
A' = extrémité du tube J' fermée par un bouchon rodé en verre plein (graisse spéciale),
r'_3 r'_2 = robinets inclinés (graisse spéciale).
r'_4 à r'_6 = robinets ordinaires
r'_1 = robinet incliné (graisse spéciale).

à une fixation ni à une libération de chlore. Ce procédé a été utilisé du reste par plusieurs auteurs et a donné pleine satisfaction (5). Ce lubréfiant permet l'emploi d'un bouchon rodé en A' (voir fig. 5) ce qui simplifie les opérations de chargement de l'appareil.

Le robinet r'_1, relié directement au tube laboratoire T, est un gros robinet incliné soigneusement rodé et très légèrement graissé. Il donne une étanchéité parfaite vers l'extérieur. Il a le rôle que joue le robinet r_1 dans le cas de la figure 3 c'est-à-dire, il doit empêcher les vapeurs de BCl^3 d'arriver sur le robinet r'_2.

§ 2. *Mode opératoire* (voir figure 5).

Pour le chlore les opérations se suivent comme pour le chlo-

rure de bore. Par A' on charge le tube J' d'une ampoule tarée de chlore et au moyen de la pompe Dunoyer on fait le vide dans l'appareil (ou bien dans la partie $R_1'R'r_3'$ seulement, suivant qu'il s'agit d'un chargement initial de l'appareil ou d'une addition). Les robinets r_1' et r_2' étant ouverts, on ferme r_3' ; on refroidit l'ampoule de chlore par de la neige carbonique puis, la partie inférieure du tube laboratoire T étant dans l'oxygène liquide, on brise la pointe de l'ampoule, le chlore distille en T. Quand tout a distillé on ferme r_1' et r_2' on laisse rentrer de l'air sec par r_6' ; on recueille l'ampoule vide avec sa pointe et une pesée donne le poids de chlore contenu primitivement dans l'ampoule.

On charge le tube J' d'une nouvelle ampoule tarée, on fait le vide dans l'appareil et ainsi de suite comme pour la première opération.

C. — Introduction de l'oxytrichlorure de phosphore.

§ 1. *Technique.* — Pour l'introduction de l'oxychlorure de phosphore dans le tube laboratoire le dispositif expérimental est identique à celui pour le chlore. L'emploi d'une graisse spéciale nous parait superflu. L'attaque si elle se produit à la température ordinaire est très faible et pratiquement négligeable. On pourrait se servir du dispositif utilisé pour le trichlorure de bore mais la distillation se ferait trop lentement étant donné que l'oxychlorure de phosphore a son point d'ébullition à + 105° C.

§ 2. *Mode opératoire.* — Pour l'oxychlorure de phosphore les opérations se suivent comme pour le chlore. Un refroidissement de l'ampoule au moyen de la neige carbonique est inutile, la tension de vapeur étant suffisamment faible à la température ordinaire. Les rodages R de la figure 3 et R' de la figure 5 semblent à priori être superflus ; néanmoins ils nous ont rendu de grands services. Le plus souvent, la rupture de la pointe de l'ampoule se fait d'une façon assez nette pour qu'on puisse facilement récupérer les différentes parties de verre. Dans certains cas il se produit une fragmentation du verre de la pointe de l'ampoule, de sorte que pour recueillir tous les débris on est obligé de couper les extrémités A et A' respectivement.

Nous avons choisi pour relier J à R (fig. 3) et J' à R' (fig. 5)

des tubes prenant à la partie supérieure des extrémités A et A' afin d'éviter toute perte de verre par projection vers l'appareil.

D. — Introduction du gaz acide chlorhydrique.

Le cas de l'acide chlorhydrique est particulièrement délicat, vu que l'emploi d'ampoules scellées est impossible pour ce corps, la tension de vapeur à O° C. étant de 27 atmosphères. Nous avons eu recours aux méthodes de mesure préconisées par G. Baume (6).

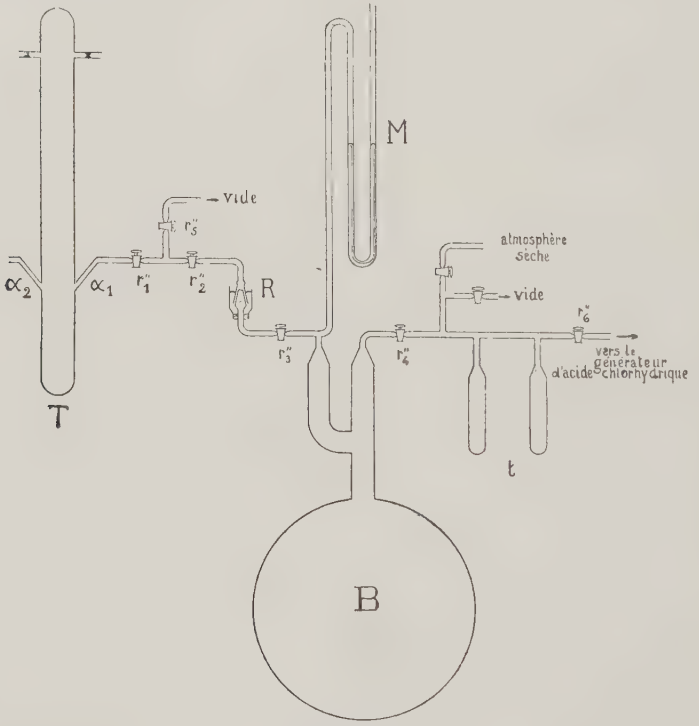


Fig 6.

Dispositif d'introduction du gaz acide chlorhydrique.

T = tube laboratoire.
B = ballon en verre pyrex jaugé (10 L.) plongé dans un thermostat à O° C.
M = Manomètre à mercure en tube en U.
R = rodage à joint de mercure.
r''_1 à r''_6 = robinets à voie inclinée.
t = tube de condensation.

§ 1. *Technique.* — Le gaz acide chlorhydrique bien sec que nous avons préparé, est condensé dans les tubes t au moyen d'oxygène liquide (fig. 6). On fait le vide dans ces tubes maintenus à — 180°. On laisse ensuite l'acide chlorhydrique se réchauffer; le gaz vient remplir le ballon B où l'on a fait préalablement un bon vide. Le robinet r_4'' étant fermé on laisse échapper l'excès de produit condensé. Le ballon B est plongé dans la glace. Connaissant la température du gaz qui est 0° C., le volume du ballon B, la valeur de la pression atmosphérique et celle de la pression du gaz acide chlorhydrique, on connaît la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans le ballon.

§ 2. *Mode opératoire.* — L'introduction de l'acide chlorhydrique dans le tube laboratoire se fait en plongeant l'extrémité inférieure de celui-ci dans l'oxygène liquide et en établissant la communication avec le ballon B. Les lectures de la pression avant et après l'opération permettent de calculer la quantité de substance introduite.

E. — Substances mises en œuvre.

§ 1. *Chlore.* — Le chlore utilisé est du chlore électrolytique contenu dans une bombe d'acier et ne pouvant guère contenir comme impuretés que des traces d'air, de gaz carbonique et d'humidité. Un tuyau de plomb sert à relier la bombe à une

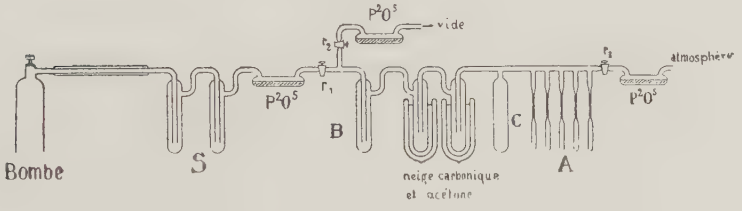


Fig. 7.

Appareil pour mise en ampoules du chlore.

S = barbotteurs à acide sulfurique.
B = tubes de condensation du chlore.
C = tube de condensation du chlore.
A = ampoules.
r_1 à r_3 = robinets.

série de barbotteurs à acide sulfurique et de tubes à anhydride phosphorique.

La condensation se fait par la neige carbonique dans une série de barbotteurs dans lesquels nous procédons à des distillations fractionnées en abandonnant dans chaque opération les portions de tête et de queue. En répétant le fractionnement environ 6 fois nous croyons avoir obtenu du chlore assez pur. La pureté est d'ailleurs contrôlée par le point de fusion.

Le chlore est finalement condensé dans le tube C au moyen de l'oxygène liquide et dans tout l'appareil on fait le vide, d'abord avec la trompe à eau puis avec la trompe à vapeur de mercure (cette dernière est protégée du chlore par un tube contenant des morceaux de soude fondue). On procède alors à la mise en ampoules. L'appareil étant fermé on laisse se réchauffer C et on condense les vapeurs successivement dans chaque ampoule en A par l'oxygène liquide. Une ampoule étant suffisamment remplie, on diminue la pression dans l'appareil en refroidissant le tube C et on scelle l'ampoule au moyen du chalumeau en fermant l'étranglement en a (fig. 8). L'ampoule détachée de l'appareil est plongée encore dans l'air liquide et on scelle une deuxième fois en b, pour avoir une bonne pointe effilée plus facile à briser.

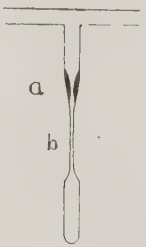


Fig. 8.

Détail de construction d'une ampoule.

a = étranglement en verre épais facilement à fermer au chalumeau.
b = partie effilée de l'ampoule.

§ 2. *Chlorure de bore.*

Le chlorure de bore est de 2 provenances différentes :

1. Un produit fabriqué par nous d'après les indications de M. Stieber (7).

2. Un produit vendu par la maison Kahlbaum.

Notre produit est préparé par réaction du chlore gazeux sur du bore comprimé en pastilles et placé dans un tube de quartz chauffé au four électrique à 800° C. (fig. 9).

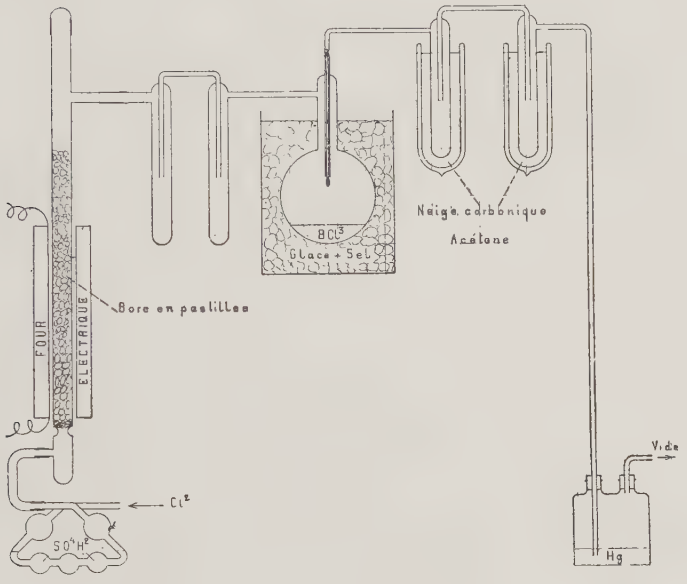


Fig. 9.

Appareil pour la préparation du chlorure de bore.

Pour préparer le bore nous deshydratons d'abord de l'acide borique par fusion et après pulvérisation de l'anhydride borique à froid et à l'abri de l'humidité, nous traitons par du sodium granulé, dans un creuset de fer chauffé à 700° C. dans un four électrique. Le produit obtenu est mis à refroidir dans le creuset bien fermé. Le mélange de bore, d'oxyde de sodium, d'anhydride borique et de sodium est traité par l'acool puis par de l'eau. On filtre et on lave jusqu'à départ de la soude et de l'acide borique. Le produit final est séché à l'étuve et calciné à 800° C. dans un courant d'hydrogène.

Le chlorure de bore obtenu contient du chlore en excès qu'on enlève au moyen de mercure. Le produit incolore est plusieurs fois fractionné par distillation.

Le produit Kahlbaum est très pur ; néanmoins nous avons jugé utile de le redistiller plusieurs fois avant de nous en servir.

Les dosages ont été opérés en suivant la méthode de Kroll (8). Une ampoule de chlorure de bore tarée et refroidie dans l'oxygène liquide est ouverte sous l'eau contenant un excès connu de soude. On obtient la formation intégrale d'acide chlorhydrique et d'acide borique absorbés par la soude. Le poids des résidus de verre nous donne le poids total de BCl^3. On titre en retour l'excès de soude par de l'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine. On titre ensuite l'acide borique par de la soude en présence de glycérine et de phtaléine du phénol.

Le tableau ci-dessous donne un exemple de résultat d'analyse.

Analyse du chlorure de bore.

	Trouvé	Calculé
Poids de BCl^3.	0,9002 gr.	
Titrage de HCl.	22,92 cm^3.	22,98 cm^3.
Titrage de B $(OH)^3$.	7,72	7,66 cm^3.

Le titrage de l'acide borique est relativement peu précis ; celui de l'acide chlorhydrique l'est beaucoup plus. L'écart entre l'acide chlorhydrique trouvé et celui que l'on devait trouver d'après le poids de chlorure de bore mis en œuvre est de $2,6.10^{-3}$.

Après toutes les opérations de purifications chaque produit se trouve dans un tube scellé. Il s'agit de le mettre en ampoules.

Pour cela on adapte, au moyen d'un joint de caoutchouc l'ampoule à l'appareil représenté dans la figure 10 en B. On refroidit dans l'oxygène liquide et on fait le vide dans l'appareil tout entier ; on scelle en a. Dès lors on brise la pointe à travers le caoutchouc et on fait glisser le col de l'ampoule jusqu'à contact des 2 parois de verre (fig. 11).

Ainsi on évite le plus possible le contact des vapeurs de chlorure de bore avec le caoutchouc. (Pour ce cas particulier l'emploi d'un dispositif tel que le montre la figure 1 est impossible, vu les dimensions des ampoules). Le produit contenu dans B (figure 10) est distillé dans C et on scelle en b. On procède encore à une série de fractionnement en enfermant les produits de tête et de queue dans les ampoules C et en scellant à chaque fois en c. Finalement on obtient un produit qu'on introduit dans des ampoules en A comme il a déjà été dit pour le chlore.

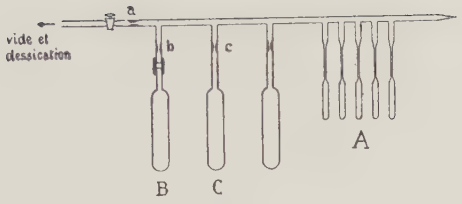


Fig. 10.

Appareil pour mise en ampoules du chlorure de bore.

a b c = étranglements.
B = tube à chlorure de bore.
C = tubes à redistillation.
A = ampoules.

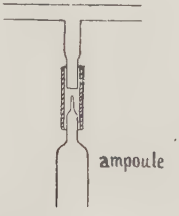


Fig. 11.

Détail de construction relatif à l'appareil de la figure 10.

§ 3. *Oxytrichlorure de phosphore.*

L'oxychlorure de phosphore que nous avons utilisé était produit Poulenc que nous avons purifié par distillation fractionnée et mis en ampoules dans un appareil similaire à celui utilisé pour le chlorure de bore (fig. 10 et 11).

§ 4. *Gaz acide chlorydrique.*

Le gaz chlorhydrique a été produit en conduisant une solution concentrée d'acide chlorhydrique (produit commercial pur Poulenc) sous de l'acide sulfurique concentré pur. (fig. 12). Le gaz qui se dégage traverse de l'acide sulfurique concentré. Des filtres de coton de verre sont disposés pour arrêter les vésicules entraînées. Le gaz passe ensuite dans une série de barbotteurs vides plongés dans la neige carbonique, servant à la fois à refroidir préalablement le gaz et à arrêter les dernières traces d'humi-

dité. La condensation se fait dans des barbotteurs plongés dans l'oxygène liquide. Le produit ainsi obtenu est rectifié par fractionnement, finalement on le condense dans le tube t de l'appareil de la figure 6.

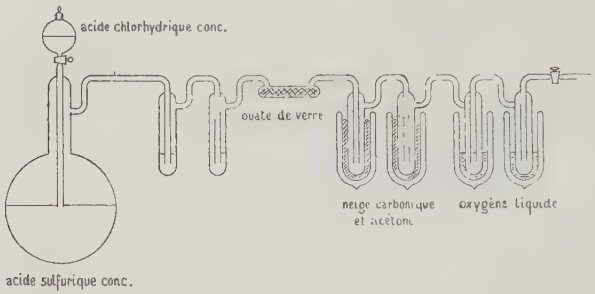


Fig. 12.

Appareil pour la préparation du gaz acide chlorhydrique.

CHAPITRE II.

L'ANALYSE THERMIQUE.

A. — Appareillage.

De nombreux dispositifs expérimentaux ont été préconisés pour assurer dans l'étude cryomètrique de mélanges, un refroidissement régulier, une température uniforme dans la masse (9) et la détermination à chaque instant de cette température. Après plusieurs essais nous nous sommes arrêté aux dispositifs suivants.

§ 1. *Technique.* — Le tube laboratoire est entouré de 3 gaines de verre contenant chacune au fond quelques grains de chlorure de calcium fondu pour éviter que les parois se givrent. On a ainsi autour du tube laboratoire trois matelas d'air sec. L'ensemble plonge dans un vase Dewar transparent contenant de l'oxygène liquide. Le niveau de cet oxygène liquide permet de régler la vitesse de refroidissement. Une fois le dispositif en place au début de l'expérience, on n'y touchera plus afin de ne produire aucun changement d'allure dans le refroidissement.

L'agitation en vase clos est obtenue par le dispositif de Beckmann (10) dont voici le détail. L'agitateur proprement dit est constitué par deux anneaux de platine reliés par deux tiges de platine montant vers un anneau de fer doux platiné. Les soudures à l'or ont été remplacées avantageusement par des soudures autogènes platine-platine, afin d'éviter une dissolution de l'or dans le chlore liquide. Le platine n'est pas attaqué par le chlore liquide à basse température, et aussi par les substances telles que : chlorure de bore, oxychlorure de phosphore, acide chlorhydrique.

L'agitateur est mis en marche par un petit électro-aimant agissant à travers le verre du tube. Dans cet électro-aimant on lance un courant faible, continu ou alternatif. Pour nos expériences nous utilisons un courant alternatif de 1 ampère sous 10 volts. Un métronome réglé pour avoir une période voisine de la seconde sert à interrompre périodiquement le courant qui passe dans l'électro-aimant. La figure 13 donne le détail du montage électrique et les différentes pièces de ce montage.

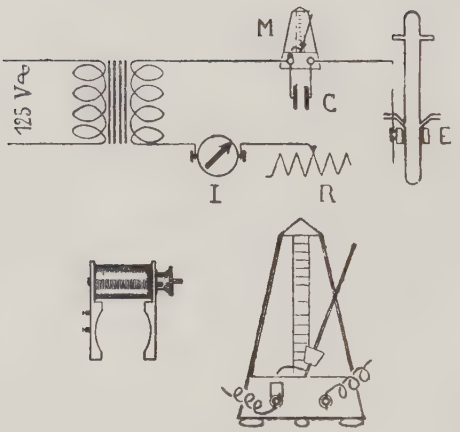


Fig. 13.

Montage électrique de l'agitateur.

E = électro-aimant
M = métronome interrupteur
I = ampèremètre
C = condensateur
R = résistance variable

Beckmann réalisait le mouvement périodique de l'interrupteur en faisant appuyer le contrepoids de la tige du métronome contre une lame — ressort de platine, venant sous cette impulsion fermer le circuit en appuyant contre une autre lame de platine, on évitait ainsi de faire traverser le mouvement d'horlogerie par un courant. Cette méthode ne nous a pas donné de bons résultats, car, le contact des deux lames de platine était quelques fois défectueux en dépit de l'usage d'un condensateur de 2 microfarads. Nous avons adopté un dispositif qui nous a donné toute satisfaction. Le courant arrive au support métallique du mouvement d'horlogerie et passe par un balai de fils de cuivre très fins appuyant sur l'axe autour duquel pivote l'aiguille du métronome. Le courant sort par une tige de platine soudée sur l'aiguille. Cette tige vient plonger dans un godet de mercure dans l'une des deux positions extrêmes de l'aiguille. L'étincelle de rupture est atténuée par un condensateur fixe de 2 mF. et une couche d'huile minérale disposée à la surface du mercure (fig. 13).

B. — Détermination des températures.

Tandis que Baume et Guye (9) déterminent la température des mélanges à étudier uniquement au moyen d'un thermomètre à isopentane, Biltz et Meinecke (5) utilisent le thermomètre à résistance de platine Heraeus, constitué par un fil de platine noyé dans une masse de quartz ; on évalue à chaque instant la résistance du fil au moyen d'un dispositif en pont de Wheatstone. Les mesures sont faites périodiquement par lecture directe d'un spot lumineux sur une échelle. Le thermomètre électrique n'est pas plongé directement dans la masse de substance, mais dans un tube intérieur contenant un peu de glycérine. Ce dispositif assez ingénieux présente un grave inconvénient. Le thermomètre ne prend la température du mélange étudié qu'avec un certain retard.

Notre dispositif de détermination des températures est composé de 2 thermomètres :

1. Un thermomètre à isopentane.

2. Un thermomètre à résistance de platine.

§ 1. *Thermomètre à isopentane.*

Pour l'étude des systèmes chlore-chlorure de bore et acide chlorhydrique-chlorure de bore, ce thermomètre est gradué de — 70° C à — 180° au 1/5 de degré ; on peut apprécier facilement le 1/20 de degré. Il a été étalonné par le « Thuringer Landes-Messamt » aux températures suivantes :

— 70° — 100° — 135° — 160° — 180° C.

pour une immersion de 3 cm. Nous l'avons vérifié, disposé à l'intérieur de notre appareil dans des conditions identiques à celles de son emploi au cours des expériences,

1. Au moyen du point de sublimation du gaz carbonique solide sous une pression atmosphérique connue.

2. Au moyen du point d'ébullition de l'oxygène liquide sous une pression atmosphérique connue.

Ainsi nous avons pu construire une courbe de correction des températures lues.

Pour les autres systèmes nous opérons d'une façon analogue avec des thermomètres appropriés.

§ 2. *Thermomètre à résistance de platine.*

Ce thermomètre est constitué par un fil de platine de $\frac{2}{100}$ mm de diamètre, de 6 cm de longueur et de 20 ohms de résistance environ ; il est relié par soudure autogène à chacune de ses extrémités à un fil platine de 3/10 de mm de diamètre. Ce dernier fil conduit à l'extérieur à travers les parois de verre. Le fil de platine thermométrique est enroulé sur un tube de verre étiré et est protégé par une gaine de verre portant des ouvertures latérales pour faciliter la circulation des liquides.

Le fil plonge nu dans le mélange à étudier, ce qui réduit au minimum tout retard à l'établissement de l'équilibre de température. Ce thermomètre électrique est monté dans un pont de Wheatstone, la résistance de compensation étant constituée par un fil de platine identique à celui plongé dans le tube laboratoire, les résistances variables par un fil de manganine de 40 ohms. Le galvanomètre utilisé est celui d'un enregistreur Rengade. Le circuit extérieur est complété par une résistance de 560 ohms et un accumulateur de 2 volts.

La figure 14 donne le détail de construction de l'ensemble des deux thermomètres ; la figure 15 donne celui du montage électrique.

Dans le pont de Wheatstone les connections platine-platine sont faites par soudure autogène, les connections platine-cuivre sont réalisées par un joint de mercure, les connections cuivre-cuivre et cuivre-manganine par des soudures à l'étain.

C. — Précision des méthodes utilisées.

Dans les mesures courantes, relatives aux courbes de fusibilité aux basses températures, ont admet en général que l'erreur absolue ne doit pas dépasser 0,2 o/o pour les concentrations des divers mélanges, 0°,2 à 0°,5 pour les températures. Notre méthode permet d'obtenir aisément cette précision et dans bien des cas une précision beaucoup plus grande. Les déterminations peuvent être groupées en 2 catégories :

1° Les compositions des mélanges.

2° Les températures.

§ 1. *Détermination des compositions.*

a) Déterminations gravimétriques.

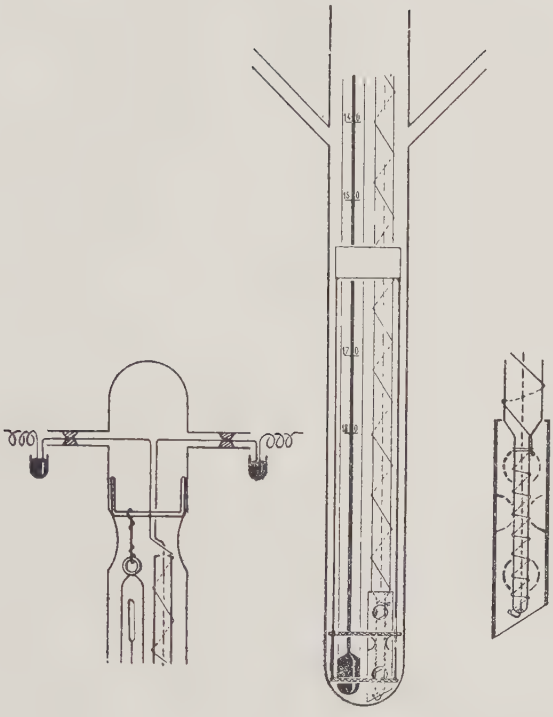


Fig. 14.

Détails de construction du thermomètre enregistreur.

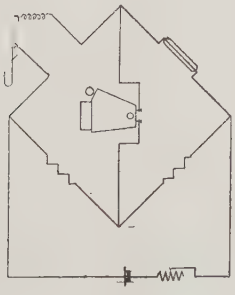


Fig. 15.

Montage en pont de Wheatstone du thermomètre enregistreur.

Le tube laboratoire servant à nos déterminations a 2,2 cm. de diamètre intérieur ; il est rempli de substance sur une hauteur de 2,5 à 3,5 cm. Nous partons en général de 9 à 10 gr. de l'un des constituants et nous y ajoutons des quantités croissantes du deuxième constituant pour une série de mesures. A cet effet nous réalisons 2 sortes d'ampoules. Pour chaque produit, d'une part plusieurs grosses ampoules contenant de 7 à 10 gr. de substance et d'autre part un jeu de petites ampoules contenant de 0,1 à 4 gr. environ de substance. L'emploi de ces ampoules permet de déterminer la masse de chaque addition avec une erreur inférieure ou de l'ordre de 10^{-3}.

Les additions sont rarement inférieures à 0,3 gr. La balance permet d'apprécier 0,0002 gr. Les erreurs dues aux pesées n'entrent donc pas en ligne de compte. Des essais à blanc nous ont permi de vérifier que les pertes en verre lors de la rupture de la pointe de l'ampoule sont absolument négligeables.

Le volume du tube laboratoire non occupé par le liquide et le volume des tubes d'introduction constituent des espaces nuisibles. Nous avons évalué le volume du tube laboratoire à 100 cm^3, celui des tubes d'introduction à 200 cm^3.

On trouve dans les tables les valeurs suivantes :

A — 80° la tension de vapeur du chlorure de bore est de 4 mm. Hg.

A — 160° celle de l'acide chlorhydrique est de 0,3 mm. Hg.

A — 155° celle du chlore est de 0,001 mm. Hg.

Les tensions de l'oxychlorure de phosphore aux basses températures ne sont pas connues, mais certainement elles sont excessivement petites, le point d'ébullition étant à + 105° environ.

Ces chiffres montrent bien que les quantités de substances résiduelles dans les conduites sont très faibles après condensation dans l'oxygène liquide.

L'espace nuisible du tube laboratoire semble jouer un rôle plus important dans le cours des expériences, les pressions sont plus notables à — 100° par exemple, de sorte que une partie de la substance en œuvre sera soustraite au mélange liquide en occupant comme phase gazeuse l'espace nuisible. Admettons, pour simplifier les calculs, que dans un mélange les 2 corps en présence gardent la tension qu'ils ont lorsqu'ils sont seuls. Les

quantités de substance remplissant à — 100° C l'espace nuisible seront :

pour BCl^3	0,002 gr.
pour Cl^2	0,002 gr.
pour ClH	0,020 gr.
pour $POCl^3$	inappréciable.

Seule la quantité de gaz chlorhydrique semble être un peu importante. Une correction ne s'imposerait donc que pour les mélanges de faible proportion en ClH. Mais dans ce cas la solution diluée de ClH dans le chlorure de bore n'offre qu'une faible pression partielle en ClH. Le calcul montre que l'erreur de composition à — 100° dans le premier mélange (0,973 gr. de ClH dans 13,2288 gr. de BCl^3) qui représente le cas le plus défavorable, est inférieure à 0,15 de ClH pour cent de mélange. Cette erreur est encore négligeable.

b) Déterminations volumétriques.

Ce genre de déterminations n'est entré en ligne de compte que pour le système BCl^3 — ClH, où l'acide chlorhydrique ne pouvait être déterminé gravimétriquement. Nous utilisons un ballon unique 10250 cm^3 à 0° C. Les conduites en verre sont de diamètre intérieur aussi faible que possible (1 mm. environ) et de petite longueur pour que leur volume soit négligeable.

Il nous est certainement permis de considérer comme suffisamment pur le gaz chlorhydrique que nous avons préparé par la méthode indiquée plus haut. L'air est par suite la seule impureté qui soit à craindre. Nous n'avons jamais eu à en tenir compte, notre appareil étant parfaitement étanche. Le poids du litre normal de la plupart des gaz est actuellement connu avec une précision de l'ordre de 2.10^{-4}. Pour l'acide chlorhydrique nous adoptons la valeur d = 1,639 qui est suffisamment approchée pour nos calculs.

La capacité du ballon de mesure est déterminée par pesées du ballon vide et plein d'eau. L'erreur absolue est d'environ 1 cm^3 et on peut négliger les variations de volume que subit ce ballon avec les variations de pression.

La masse M de la quantité de gaz acide chlorhydrique condensé dans le tube laboratoire est déterminée au moyen d'une expression :

$$M = K (p_1 - p_2)$$

où p_1 et p_2 sont les pressions initiale et finale lues au manomètre et K une constante calculée à partir des valeurs connues du volume du ballon, des constantes de normalité (0° 760 mm. Hg) la densité de l'acide chlorhydrique. La différence p_1-p_2 varie entre 50 et 500 mm. et est déterminée à 0,25 mm. près, donc M est déterminé avec une précision allant de 5 à 0,5. 10^{-3}.

Les écarts à la loi de Mariotte sont tellement faibles que nous n'avons pas eu à en tenir compte.

La précision est donc largement suffisante dans les deux cas de détermination de compositions.

§ 2. *Détermination des températures.*

Les thermomètres employés sont gradués en 1/5 de degrés. Bien qu'il soit possible de lire alors le 1/10° avec une très grande facilité, il nous semble illusoire de compter dans la détermination d'une température de cristallisation sur une précision supérieure à 0,2° qui est l'ordre de grandeur des phénomènes de recalescence que nous avons rencontré en général. L'étalonnage est fait pour une immersion de 3 cm. Dans les expériences cette immersion varie de 2,5 à 3,5 cm. environ ; une correction de colonne émergente ne s'impose donc pas.

Le thermomètre enregistreur comporte une bande de papier sensible de 12 cm. de large pour 80° environ. En n'appréciant que le 1/4 de mm. la précision est de 0°,15.

L'utilisation simultanée des 2 thermomètres présente naturellement le danger de comporter un décalage pouvant provenir de l'inertie du thermomètre à isopentane, car les indications de l'enregistreur peuvent être considérées comme instantanées ; de plus, durant les refroidissements et réchauffements consécutifs, un petit résidu de torsion du galvanomètre est inévitable.

Pour éviter néanmoins tous ces inconvénients nous avons travaillé lentement pour que les appareils de mesure ainsi que les substances en œuvre soient toujours dans un équilibre aussi parfait que possible, et utilisé une méthode permettant d'accorder les 2 mesures simultanées. Pour cela on pointe des repères sur l'enregistrement au moyen d'extinctions de courte durée de la lampe du galvanomètre. Sur l'enregistrement photographique les repères se manifestent par de petites interruptions du trait.

D. — Conduite des expériences.

Une série d'expériences est commencée par l'introduction de l'un des constituants purs du système à étudier. Après distillation complète de la substance on isole le tube laboratoire, on le laisse se réchauffer pour liquéfier le corps introduit, puis on détermine la courbe de refroidissement en faisant marcher l'agitateur. On lit la température toutes les minutes sur le thermomètre à isopentane ; puis on dresse la courbe sur du papier millimétrique. Sur l'enregistrement photographique on trouve des repères qui permettent la comparaison des deux courbes de la température en fonction du temps, obtenues à chaque expérience.

Pour les courbes de réchauffement le procédé est le même.

Après une série de refroidissements et de réchauffements on réalise un premier mélange en ajoutant le deuxième constituant du système en proportion connue. On fait plusieurs expériences comme pour le constituant pur.

Par une série d'additions on obtient une série de points du diagramme de solidification du système. En partant du deuxième constituant pur on détermine une nouvelle série de points.

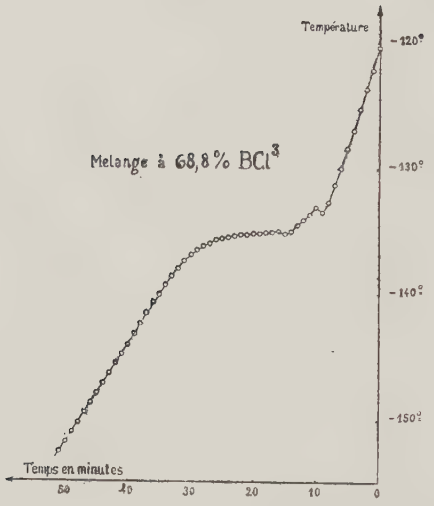
On s'arrange pour que les deux séries de déterminations se raccordent vers le centre du diagramme. Si dans cette zone de raccordement les résultats sont en harmonie, nous obtenons la preuve que notre technique est bonne. Cela a toujours été le cas.

La figure 16 donne, à titre d'exemple, la courbe d'un même refroidissement obtenu :

1° Par lecture directe du thermomètre à isopentane.

2° Par enregistrement au thermomètre électrique.

Pour la première courbe le tableau 1 donne l'ensemble des lectures consécutives (une lecture par minute).



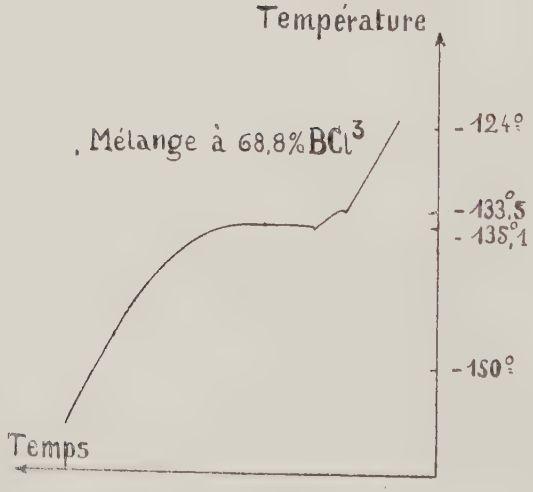


Fig. 16.

Exemple de correspondance entre les courbes d'enregistrement photographique et de lectures directes.

Système Cl^2-BCl^3.

TABLEAU I.

Système Cl^2-BCl^3.

TABLEAU DES CHIFFRES SERVANT A L'ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE DE REFROIDISSEMENT DU MÉLANGE A 68, 8 o/o DE BCl^3.

Les lectures sont faites toutes les minutes et en degrés centigrades.

0	—	120,7	10	—	133,1	20	—	135,2	30	—	136,9	40	—	144,1
	—	122,2		—	133,7		—	135,3		—	137,4		—	144,8
	—	123,7		—	134,1		—	135,3		—	138,0		—	145,6
	—	125,3		—	134,5		—	135,4		—	138,6		—	146,4
	—	127,0		—	135,0		—	135,5		—	139,3		—	147,2
5	—	128,4	15	—	135,2	25	—	135,6	35	—	140,1	45	—	147,9
	—	130,0		—	135,0		—	135,7		—	140,7		—	148,7
	—	131,3		—	135,1		—	136,0		—	141,6		—	149,6
	—	132,7		—	135,1		—	136,2		—	142,4		—	150,3
	—	133,3		—	135,2		—	136,5		—	143,2		—	151,0
												50	—	151,8
													—	152,6

Deuxième Partie.

ÉTUDE DE QUELQUES SYSTÈMES BINAIRES.

La technique que nous avons élaborée, et que nous venons de décrire, nous a servi à établir les diagrammes de solidification des mélanges binaires suivants :

1. Chlore — chlorure de bore.
2. Chlorure de bore — acide chlorhydrique.
3. Chlorure de bore — oxytrichlorure de phosphore.
4. Chlore — oxytrichlorure de phosphore.

CHAPITRE PREMIER.

SYSTÈME : CHLORE — CHLORURE DE BORE.

Dans son traité de chimie minérale (Paris, 1905 T 2 p. 168) Moissan indique déjà la grande facilité avec laquelle le chlorure de bore se combine à certains chlorures et hydrures pour donner des produits d'addition. Des travaux récents (7) confirment encore ce fait.

A priori, il ne semblait donc pas impossible de voir le chlorure de bore fixer du chlore pour donner un chlorure supérieur au trichlorure. La mesure des tensions de vapeur des mélanges de chlorure de bore et de chlore avait déjà permis à Stock (11) de conclure à la non-existence d'un chlorure supérieur. Cependant la question présente un intérêt assez grand pour nous faire entreprendre l'établissement par l'analyse thermique dudiagramme de solidification du système binaire chlore-chlorure de bore.

§ 1. *Résultats* (*) :

La moyenne de plusieurs résultats de l'étude des courbes de

(*) Les principaux résultats exposés au sujet de ce système ont déjà fait l'objet d'une publication (12).

solidification et courbes de fusion, nous a permis d'accorder au point de fusion du chlore la valeur : — 103°, 0 ± 0,3.

Dans la littérature scientifique on trouve pour le point de fusion des valeurs nombreuses et disparates : (13)

Olscewski	— 102°
Johnson, Mc Intosh	— 101°5
Estreicher, Staniewski	— 103°5
Henglein, Rosenberg	— 103°1
Henglein	— 102°5
Eucken, Karwat	— 102°3

Pour le chlorure de bore nous avons obtenu de la même manière comme valeur du point de fusion : — 108°7 ± 0,3.

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule détermination du point de fusion du chlorure de bore ; elle est due à Stock et Priess (11). Ces auteurs trouvent — 107° ; ils n'indiquent ni leur méthode de travail ni la précision qu'ils obtiennent.

Sans doute s'agit-il d'une simple observation du ramollissement quand la température s'élève, d'un très petit bloc de chlorure de bore solide (voir publication générale de Stock : Bull. Soc. chim. de France t. 52 1932 p. 697). Dans ce cas la différence entre notre valeur et celle de Stock s'explique facilement, et si comme nous le croyons, notre chlorure de bore était pur, nous accordons la préférence à notre résultat qui est donné par l'analyse thermique, tant à la solidification qu'à la fusion.

Diagramme de solidification. — Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau II. Le diagramme de la figure 17 donne les points de solidification en fonction de la composition. Il montre que le chlorure de bore et le chlore sont miscibles, à l'état liquide, en toutes proportions. Aucune combinaison n'est mise en évidence ; un palier d'eutectique apparaît avec netteté pour les mélanges contenant de 20 à 85 pour 100 de chlorure de bore, en poids. Ce palier se trouve à — 135°,4 ± 0,3, il correspond sensiblement à la composition pondérale suivante : 65,5 pour 100 de chlorure de bore et 34,5 de chlore. On peut se demander si le point d'eutexie que nous avons trouvé n'est pas métastable ; une combinaison stable ayant refusé de se manifester au cours de nos mesures.

Chaque mélange a fait l'objet de deux déterminations de

TABLEAU II

Essai N°	BCl^3 0/0 en poids	Température de solidification commençante	Température de l'eutectique	Nombre d'expériences
		Série I		
1	0	— 103,0	—	3
2	4,3	— 104,0	—	2
3	11,4	— 105,9	—	1
4	17,4	— 107,8	—	3
5	21,9	— 109,3	— 136,6	3
6	33,1	— 114,5	— 136,4	2
7	37,8	— 117,3	—	3
8	42,3	— 118,6	—	4
		Série II		
1	100,0	— 108,8	—	5
2	95,4	— 111,6	—	3
3	86,9	— 118,1	—	2
4	83,8	— 120,5	— 135,0	2
5	76,9	— 126,5	— 135,5	4
6	71,9	— 130,8	— 135,6	3
7	68,8	— 133,0	— 135,1	2
8	66,0	— 135,1	— 135,3	2
9	63,7	— 134,4	— 135,7	2
10	62,2	— 133,5	— 135,3	2
11	57,7	— 129,7	— 135,6	2
12	56,4	— 129,5	— 135,3	2
		Série III		
1	69,3	— 132,6	— 135,1	2
2	49,8	— 124,3	— 135,6	2
3	46,0	— 121,4	— 135,3	2
4	38,0	— 117,0	— 135,6	2
5	25,8	— 111,0	— 135,6	3

la courbe de refroissement, quelquefois même de trois ou quatre.

Les vitesses de refroidissement ont été petites ; en général il fallait de deux à quatre heures pour descendre de — 80° à — 170°. L'agitation a toujours été énergique. Aucun indice n'a pu nous faire penser que nos équilibres pouvaient dans certains cas être métastables. Nous ajoutons que nos mélanges sont souvent resté plusieurs jours à — 80° ou à — 180° maintenus dans la neige carbonique ou dans l'oxygène liquide.

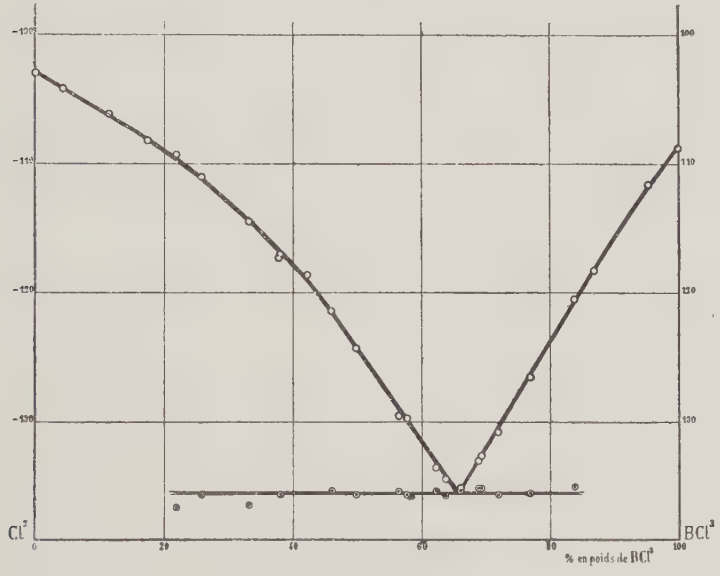


Fig. 17.

Diagramme de solidification du système Cl^2-BCl^3.

La figure 18 donne à titre d'exemple les courbes d'enregistrement obtenues pour les mélanges titrant 49,8 o/o 46,0 o/o et 38,0 o/o en poids de BCl^3, dont les caractéristiques figurent dans le Tableau II, série III, mélanges 2, 3 et 4.

On remarque sur la figure 18 que l'eutectique est précédé d'une petite recalescence en général inférieure au degré. Nous avons observé ce fait dans la majorité des cas.

§ 2. *Application de la loi de Raoult :*

Taylor et Hildebrand (14) donnent pour le chlore une cons-

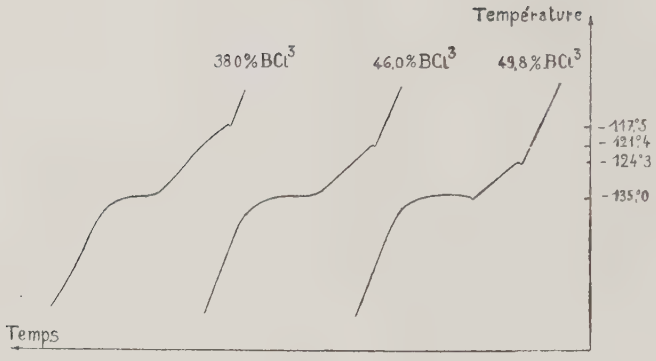


Fig. 18.

Exemple de courbes d'enregistrement photographique du système Cl^2-BCl^3.

tante cryoscopique de 27. Waentig et Mc Intosh (15) donnent les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Corps dissous ;	Constante cryoscopique du chlore :
Acétone	19
Acétate d'éthyle	19,9
Ether	20,4
Tétrachlorure d'étain	20,8
Tétrachlorure de carbone	21
Toluène	21.5
Chloroforme	22,2

La loi de Raoult $\delta t = K \frac{p}{M}$ n'est valable que dans le cas de solutions diluées. Nous l'avons cependant appliquée aux 3 premiers mélanges étudiés dans la série I du tableau II.

Le mélange en proportion de 4,3 o/o de chlorure de bore et de 95,7 o/o de chlore, donne un abaissement du point de congélation du chlore de 1°,0, le mélange de 11,4 o/o de chlorure et de 88,6 o/o de chlore, un abaissement de 2°,9, le mélange de 17,4 o/o de chlorure et de 82,6 o/o de chlore, un abaissement de 4°8.

Si nous admettons que la molécule de chlorure est BCl^3, comme des mesures de densité de vapeur, aux basses températures l'ont montré à Stock (11) la constante cryoscopique du chlorure prend les valeurs suivantes :

$$K_1 = \frac{1,0 \cdot 0,957 \cdot 117,5}{4,3} = 26,1$$

$$K_2 = \frac{2,9 \cdot 0,886 \cdot 117,5}{11,4} = 26,5$$

$$K_3 = \frac{4,8 \cdot 0,826 \cdot 117,5}{17,4} = 26,7$$

Ces valeurs peuvent nous permettre de donner à K une valeur à l'origine (concentration nulle) d'environ 26. Cette valeur déterminée expérimentalement, est en accord avec les valeurs indiquées dans la littérature scientifique et allant des 19 à 27. Il y a lieu en effet de ne pas s'illusionner sur la précision de nos mesures cryoscopiques ; du fait de petites recalescences inévitables, les abaissements des températures de solidification sont connus avec une incertitude qui peut atteindre : 0,2° pour des abaissements voisins du degré. Pour ceux qui sont voisins de cinq degrés l'erreur absolue est d'environ 0,3°. Cependant nos résultats paraissent constituer un arguement non négligeable en faveur de la molécule simple BCl^3 pour le trichlorure de bore dissous dans le chlore.

Les 4 premières valeurs de la série II du tableau II nous permettent d'évaluer, du moins dans son ordre de grandeur la constante cryoscopique de chlorure de bore. Celle-ci est encore inconnue. Pour le mélange de 95,4 o/o de BCl^3 nous avons un abaissement du point de congélation de 2°,8, pour un mélange de 86,9 o/o un abaissement de 9°3, pour un mélange de 83,8 o/o un abaissement de 11°,7.

Si la molécule du chlore dissous dans le chlorure de bore est bien Cl^2, la loi de Raoult nous permet de calculer les valeurs de la constante cryoscopique suivantes :

$$K_1 = \frac{2,8 \cdot 0,954 \cdot 71}{4,6} = 41$$

$$K_2 = \frac{9,3 \cdot 0,869 \cdot 71}{13,1} = 44$$

$$K_3 = \frac{11,7 \cdot 0,838 \cdot 71}{16.2} = 43$$

d'où une valeur limite de K qui sera de 40 environ. L'examen des autres systèmes binaires étudiés nous permettra de vérifier jusqu'à quel point ce chiffre est retrouvé.

CHAPITRE II.

SYSTÈME CHLORURE DE BORE — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Le système binaire acide fluorhydrique — trifluorure de bore ne semble pas avoir été étudié néanmoins, on connaît depuis longtemps 2 composés d'addition entre ces 2 corps :

BF^3. FH (16)
BF^3. 3FH (17)

Il n'était pas absurde d'imaginer entre le chlorure de bore et l'acide chlorhydrique des combinaisons analogues.

§ 1. *Résultats* : (*).

Le point de fusion de l'acide chlorhydrique a été déterminé par plusieurs auteurs (19).

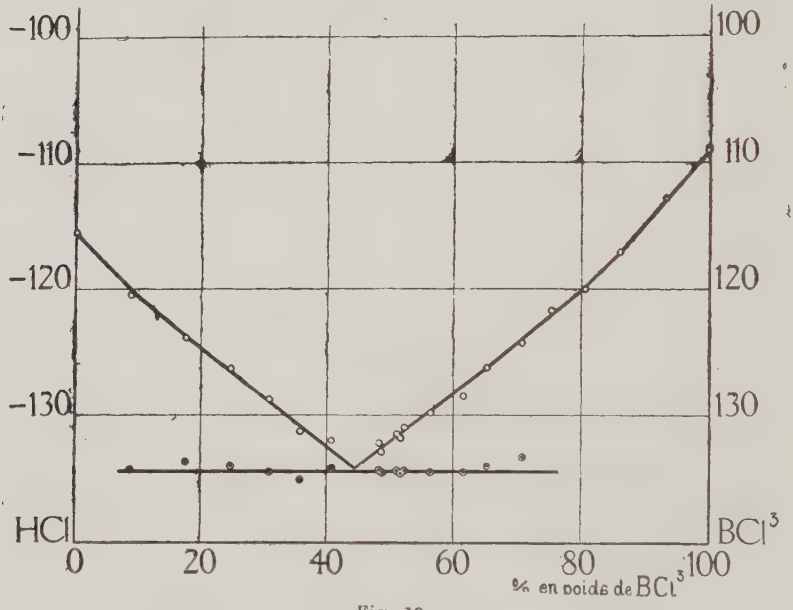


Fig. 19.

Diagramme de solidification du système BCl^3 — ClH.

(*) Les principaux résultats exposés au sujet de ce système ont déjà fait l'objet d'une publication (18).

Olszewski	— 112°5
	— 115°7 (point de congelation).
Estreicher.	— 111°1
Ladenbourg, Krugel . .	— 111°3
Beckmann, Waentig . .	— 112°
Baume.	— 111°
Baume, Perrot	— 111°4
Henglein	— 111°9
Simon, Simson	— 111°2
Eucken, Karwat. . . .	— 114°2
Paneth, Rabinowitsch. .	— 111°7

Olszewski indique simultanément un point de fusion et un point de congélation sans toutefois préciser l'origine exacte d'une telle différence. Notre méthode de travail nous a donné pour le point de fusion — 115°5 ± 0,3.

Diagramme de solidification. — Le diagramme de la figure 19 traduit l'ensemble des valeurs réunies dans le tableau IV. Aucune combinaison entre BCl^3 et ClH n'a pu être mise en évidence. Un palier d'eutectique se manifeste entre 10 et 70 o/o de chlorure de bore à une température moyenne de — 134°5 ± 0,3 et correspondant à une composition pondérale de 44 o/o de chlorure de bore.

Dans les figures 20 et 21 nous donnons un exemple de courbe d'enregistrement photographique du système BCl^3 — ClH montrant : sur la figure 20 la courbe de refroidissement d'un mélange à 8,7 o/o de BCl^3 sur la figure 21 une courbe de réchauffement du même mélange à très basse température et par suite en dehors de l'échelle de la figure 20.

On voit apparaître une transformation de l'acide chlorhydrique à — 175°. Nous avons observé ce phénomène sur des courbes de refroidissement et sur des courbes de réchauffement. Il se produit sans aucun retard. Nous avons ainsi vérifié l'existence du dimorphisme de l'acide chlorhydrique déjà signalé par Eucken et Karwat (20) à — 176°. Nous avons trouvé le point de transformation à la température de — 175° ± 1 sur l'acide chlorhydrique pur et sur des mélanges avec le chlorure de bore allant jusqu'à la composition de 48 o/o en poids de BCl^3. La fixité de la température de transformation entre ClH pur et le mélange 48 o/o montre qu'il n'y a sensiblement pas de cristaux mixtes du

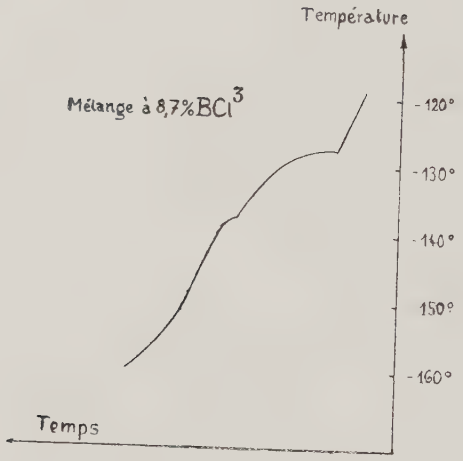


Figure 20.

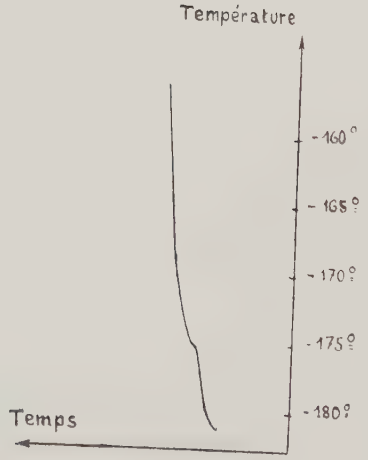


Figure 21.

Exemples de courbe d'enregistrement photographique du système BCl^3 — ClH.

TABLEAU IV

Essai N°.	BCl^3 0/0 en poids.	Température de solidification commençante.	Température de l'eutectique.	Transformation CIII $\alpha \rightleftarrows \beta$	Nombre d'expériences.
		Série I			
1	0,0	— 115,5	—	— 175	4
2	8,7	— 119,6	— 134,3	— 175	3
3	17,6	— 124,8	— 133,7	— 175	2
4	20,3	— 126,3	— 134,0	— 175	2
5	30,9	— 128,7	— 134,5	— 175	2
6	35,8	— 131,3	— 135,1	— 175	2
7	40,8	— 132,0	— 134,2	— 175	2
8	48,3	— 132,3	— 134,4	— 175	4
9	51,1	— 131,5	— 134,4	—	2
10	52,3	— 131,0	— 134,4	—	1
		Série II			
1	100,0	— 108,7	—	—	2
2	93,3	— 112,9	—	—	3
3	88,1	— 117,1	—	—	2
4	83,2	— 120,0	—	—	3
5	75,4	— 121,7	—	—	3
6	70,9	— 124,3	— 133,3	—	3
7	65,3	— 126,3	— 134,0	—	3
8	61,6	— 128,5	— 134,5	—	3
9	56,4	— 129,8	— 134,5	—	1
10	51,7	— 131,8	— 134,5	—	3
11	48,8	— 132,8	— 134,6	—	2

côté de l'axe relatif à l'acide chlorhydrique. Au delà de 48 o/o l'effet thermique était trop faible pour manifester la transformation sur les courbes de refroidissement ou de réchauffement.

§ 2. *Application de la loi de Raoult.*

Pour le système chlorure de bore — acide chlorhydrique on peut faire des considérations analogues à celles faites au sujet du système chlore — chlorure de bore et pouvant conduire à un calcul approximatif des constantes cryoscopiques des corps étudiés.

En appliquant la loi de Raoult aux 4 premières valeurs de la série I du tableau IV et en adoptant pour la molécule du chlorure de bore : BCl^3 on trouve :

$$K_1 = \frac{4,1 \cdot 0,913 \cdot 117,5}{8,7} = 50,8$$

$$K_2 = \frac{9,3 \cdot 0,824 \cdot 117,5}{17,6} = 51,2$$

$$K_3 = \frac{10,8 \cdot 0,797 \cdot 117,5}{20,3} = 49,7$$

d'où pour ClH une valeur limite de K d'environ 50.

Des mesures cryoscopiques avaient donné à Beckmann et Waentig (21) une fois 49,5 une autre fois 50,1. La concordance peut être considérée comme remarquablement bonne ; elle nous indique que le chlorure de bore dissous dans l'acide chlorhydrique a pour molécule BCl^3. Appliquons maintenant la loi de Raoult aux 3 premiers mélanges de la série II du tableau IV. Si l'acide chlorhydrique dissous dans le chlorure de bore a pour molécule ClH, nous obtenons pour la constante cryoscopique du chlorure de bore les valeurs suivantes :

$$K_1 = \frac{4,2 \cdot 0,933 \cdot 36,5}{6,7} = 21,3$$

$$K_2 = \frac{8,4 \cdot 0,881 \cdot 36,5}{11,9} = 22,6$$

$$K_3 = \frac{11,3 \cdot 0.832 \cdot 36,5}{16,8} = 20,5$$

Or, au chapitre précédent nous avons vu qu'en admettant pour le chlore dissous dans le chlorure de bore, la molécule Cl^2 on arrive à une constante cryoscopique de BCl^3 voisine de 40.

Si nous sommes fondé à admettre que le chlore dissous dans BCl^3 est principalement à l'état de molécules Cl^2, il nous faut conclure que l'acide chlorhydrique dans le même solvant est principalement à l'état de molécules $(ClH)^2$.

Les valeurs de la constante, données par l'étude des trois premiers mélanges, deviennent alors :

$$K_1 = 42,6.$$
$$K_2 = 45,1.$$
$$K_3 = 41.$$

ce qui fait une valeur limite de K voisine elle aussi de 40.

CHAPITRE III.

SYSTÈME CHLORURE DE BORE — OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE.

L'action réciproque de l'oxychlorure de phosphore et du trichlorure de bore a été étudiée dès 1871 par Gustavson (22). L'auteur avait été amené à cette étude, à la suite de travaux sur l'anhydride borique comprenant l'action de l'oxytrichlorure de phosphore sur l'anhydride borique. Il obtint un composé $POCl^3$. BCl^3 dont il donna le point de fusion (+ 73°). Par la suite il prépara le même corps par action du chlorure de bore sur l'anhydride phosphorique et finalement par union directe des 2 composants. Dans ce dernier cas il travaillait avec un excès de BCl^3, cet excès étant facilement enlevé au moyen d'un courant d'air sec. Il est à supposer que Gustavson a fait l'analyse du composé décrit, quoique il n'ait rien mentionné à ce sujet.

Oddo étudiait avec plusieurs collaborateurs l'oxytrichlorure de phosphore en tant que solvant cryoscopique. Il s'est intéressé en particulier à la dissolution de chlorures minéraux dans l'oxychlorure et aux abaissements cryoscopiques qui en résultent. Au sujet du chlorure de bore il résume ses résultats dans le texte suivant copié directement de l'original (23).

Oddo et Tealdi :

Gazz. chemic. ital.
33 1903^2 430.

III. — Gruppo.

Tricloruro di boro.

Gustavson (Bull. 17 p. 27) trovô che l'anidride borica reagisce con l'ossicloruro di fosforo secondo l'equazione :

$$B^2 O^3 + 2\ POCl^3 = PBO^4 + POCl^3\ BCl^3.$$

Questo composto doppio si otterrebbe più facilmente, secondo lo stesso a (utore), aggiungendo $POCl^3$ a BCl^3 ben raffreddato « ad ogni goccia si produce un sibilo et si ottiene una sostanza ben cristallizzata, facilmente decomponibile e che già a temperatura ordinaria perde cloruro di boro ».

Mettendoci in condizioni sperimentali uguali o diverse non siamo riusciti ad ottenere alcun composto cristallizzato, ne a

sentire almeno il sibilo nella mescolanza dei due prodotti. Il tricloruro di boro da noi usato ci fu fornito da Schuchardt ed era puro come confermano i seguenti analitici.

Trovato	Calcolato per BCl_3
Cl 90,44	90,62

Tentammo di determinare la grandezza moleculare in soluzione nell ossicloruro, ma la temperatura elevata del nostro ambiente ed il basso punto di ebollizione della sostanza (12°) non ci permisero di continuare le recerche.

Traduction :

Note de MM. Oddo et Tealdi :

Gazz. chemic. ital.
33 1903² 430.

Gustavson (bull. 17 p. 27) trouve que l'anhydride borique réagi avec l'oxychlorure de phosphore selon la formule :

$$B^2 O^3 + 2\,POCl^3 = PBO^4 + POCl^3\,BCl^3.$$

Ce composé double s'obtient plus facilement, d'après le même auteur, en ajoutant $POCl^3$ à BCl^3 bien refroidi : « à chaque goutte il se produit un sifflement et l'on obtient une substance bien cristallisée, facilement décomposable et qui déjà à la température ordinaire dégage du chlorure de bore ».

En nous plaçant dans les conditions expérimentales (indiquées par Gustavson) ou dans des conditions différentes, nous n'avons pu réussir à obtenir aucun composé cristallisé ni à entendre le moindre sifflement lors du mélange des deux produits.

Le trichlorure de bore utilisé par nous, nous fut fourni par Schuchardt et était pur comme le confirme l'analyse suivante :

Trouvé	Calculé par BCl^3
Cl 90,44	90,62

Nous avons essayé de déterminer la grandeur moléculaire en solution dans l'oxychlorure, mais la température élevée de notre ambiance et le bas point d'ébullition de la substance (12°) ne nous ont pas permis de continuer les recherches.

Les résultats contradictoires obtenus par Gustavson et par Oddo nous ont incité à entreprendre une étude du système chlorure de bore-oxychlorure de phosphore.

§ 1. — *Résultats* :

Les point de fusion des constituants purs sont établis et discutés au sujet d'autres systémes binaires. Pour le chlorure de bore se reporter au chapitre I (2e partie) ; pour l'oxytrichorure de phosphore voir plus loin : chapitre IV. (2e partie).

En vue de connaître l'allure du diagramme de solidification nous avons entrepris 3 séries de mesures. Dans une première série on incorporait à du chlorure de bore pur des quantités croissantes d'oxychlorure de phosphore. La première addition de ce dernier corps nous amena à 4,1 pour cent et aussitôt il y eut formation d'un composé blanc cristallin en fines aiguilles ne disparaissant, quand on élève la température, que vers + 40° C. En passant de 0 0/0 à 4,1 0/0 le point de solidification commençante passe donc de — 108°,7 à + 40° C. L'analyse thermique faite au-dessous de + 20° C. montre un palier à — 108°,7. Aux erreurs d'expérience près l'eutectique se confond avec le point de fusion du chlorure de bore pur, la différence entre ces 2 températures est inférieure à 0°,3. On peut donc conclure que le composé formé est très peu soluble dans le chlorure de bore. Les résultats de cette première série de mesures se bornent là ; l'appareil ne nous permettant pas de déterminer les points de solidification commençante au-dessus de + 20° avec une précision suffisante.

Nous avons abordé alors une deuxième série de mesures débutant par l'oxychlorure de phosphore pur auquel on ajoutait progressivement du chlorure de bore en quantité connue. Les résultats des mesures sont réunis dans le tableau V série II. Nous voyons l'existence d'un eutectique à — 3°,2 ± 0,2 et de composition pondérales 9,0 0/0 ± 0,5 de BCl^3. Au delà de l'eutectique la température de solidification commençante monte très vite. On voit apparaître à 46,6 0/0 de $POCl^3$, le palier de — 108°,7. Ces expériences nous permettent déjà de conclure à l'existence d'une combinaison très probablement unique et de composition comprise entre 48 et 78 pour cent de $POCl^3$ (La formule $POCl^3$. BCl^3 correspond à 56,5 0/0).

Pour compléter le diagramme il nous restait à étudier le domaine compris entre 4 et 89 pour cent. La température du mélange devant monter au dessus de la température ambiante nous allions provoquer une distillation de notre mélange étudié. En admettant que nous évitions des parois froides amenant une

TABLEAU V

Essai N°.	$POCl^3$ 0,0 en poids.	Température de solidification commençante.	Température de l'eutectique.	Nombre d'expériences
		Série I		
1	0,0	— 108,7	—	2
2	4,1	+ 40,0	— 108,7	3
		Série II		
1	100,0	+ 1,15	—	2
2	99,38	+ 0,95	—	4
3	97,9	+ 0,45	— 3,0	4
4	95,7	— 0,50	— 3,0	4
5	92,1	— 2,3	— 3,3	4
6	89,5	+ 14,0	— 3,2	3
7	79,0	—	— 3,5	3
8	46,6	—	— 108,5	3
		Série III		
1	78,7	+ 57,1	—	3
2	62,8	+ 81,5	—	3
3	56,5	+ 82,5	—	5
4	41,6	+ 80,7	—	3
5	27,3	+ 78,4	—	3
6	18,2	+ 71,7	—	3

distillation, nous risquions encore d'amener une quantité très importante de substance dans la phase vapeur ; en effet, vers + 50° la pression du mélange est de l'ordre de 1 atmosphère et l'espace occupé par la phase gazeuse était proportionnellement très importante.

Pour éviter tous ces inconvénients nous avons fabriqué quelques tubes scellés dans lesquels l'espace réservé à la phase gazeuse était très réduit. Ces tubes ne comportaient pas à l'intérieur de thermomètre. Le remplissage de ces tubes se fait d'une façon analogue à celle utilisée pour les ampoules et décrite dans la première partie. Des ampoules tarées sont ouver-

tes dans le vide et les produits sont condensés dans les tubes au moyen d'oxygène liquide. Les tubes sont fermés au chalumeau et détachés du dispositif d'introduction.

La détermination des températures du diagramme pour les mélanges réalisés, se fait de la façon suivante : On immerge un tube scellé, tout en l'agitant, dans un thermostat, pendant une demie heure environ. Si pendant ce temps les cristaux dans le tube n'ont pas disparu, on élève de 1° la température du thermostat. On continue de la même façon jusqu'à disparition des cristaux. On adoptera pour l'établissement du diagramme, la température précédant celle qui correspond à la liquéfaction complète du mélange en œuvre.

L'ensemble des 3 séries nous permet de tracer la courbe de fusibilité des mélanges de chlorure de bore et d'oxychlorure de phosphore. Les points de fusion obtenus concernent la fusion

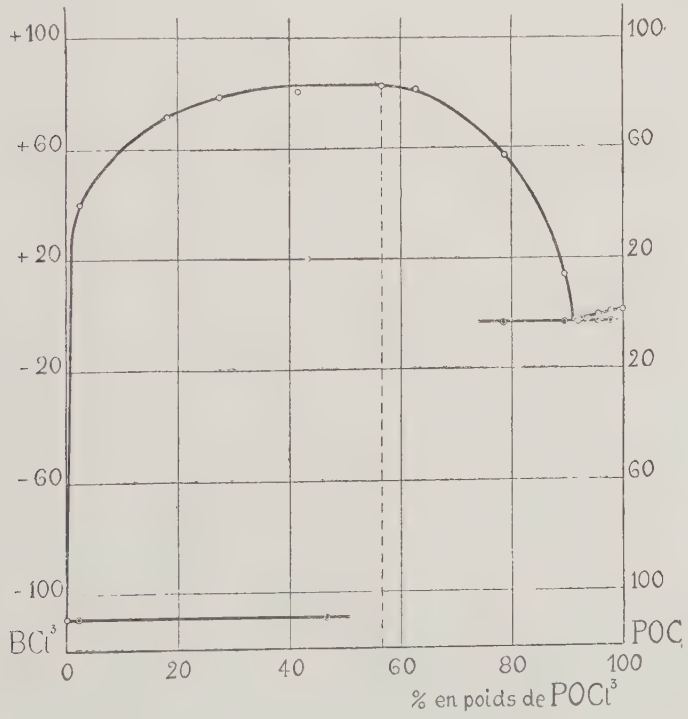


Fig. 22.

Diagramme de solidification du système BCl^3-$POCl^3$.

sous la pression de vapeur saturante. Il est cependant regrettable que nous ayons dû, dans le même diagramme, nous adresser à 2 méthodes de détermination très différentes. Nous y avons été contraint par des difficultés d'ordre technique.

Le diagramme que nous avons construit nous paraît établi avec une certitude suffisante l'erreur absolue sur les températures n'excédant pas, dans la région correspondant à la 3e série de mesures, 1 ou 1,5 degré. Ce diagramme montre les faits suivants :

1. Il y a une combinaison dont la formule est, comme l'analyse nous le montrera plus loin : BCl^3. $POCl^3$.

2. La combinaison est pratiquement insoluble dans le chlorure de bore.

3. La combinaison est un peu soluble dans l'oxychlorure de phosphore et il y a un eutectique : oxychlorure — combinaison à — 3°,2, et à 9,0 o/o de BCl^3.

§ 2. *Etude de la combinaison.*

Nous avons cherché à isoler la combinaison entre le chlorure de bore et l'oxychlorure de phosphore dans le but d'établir sa formule par l'analyse. Nous avons réalisé l'appareil représenté dans la figure 23. Cet appareil comporte un tube central, dont le compartiment A sert à produire le composé, le compartiment B à recueillir l'excédent de liquide après filtration à travers la ouate de verre. Deux tubes latéraux munis d'un robinet chacun servent à l'introduction des constituants. Cette introduction se fait par ampoules dont on brise, grâce aux boisseaux des robinets, les pointes scellées. On fait soigneusement le vide dans l'appareil ; on brise successivement les pointes des 2 ampoules. Les 2 corps (BCl^3 et $POCl^3$) se réunissent en A où on les condense au moyen d'oxygène liquide. On détache les tubes latéraux en scellant les étranglements respectifs. Dès lors, on laisse réchauffer le mélange en A et on filtre à travers du coton de verre, en renversant le tube. Après avoir laissé égoutter quelque temps on condense en B au moyen d'oxygène liquide le liquide filtré, ce qui contribué à « sécher » le solide qui s'égoutte, et on isole au chalumeau la partie B du tube. La combinaison est ramenée en A par fusion, puis on isole le tube A.

En opérant soit avec un excès de $POCl^3$ soit avec un excès de BCl^3 nous sommes arrivé à obtenir en A finalement un même

corps, qui à l'analyse s'est révélé être celui déjà décrit par Gustavson. Ce composé est blanc ; fondant en tube scellé il donne un liquide incolore. Il possède à la température ordinaire une tension de vapeur déjà notable. L'humidité de l'air le fait fumer. Quand le composé se forme à partir de la vapeur sans passer par l'état liquide on obtient de très longues aiguilles prismatiques. En se déposant par cristallisation du liquide il se présente en petites tablettes.

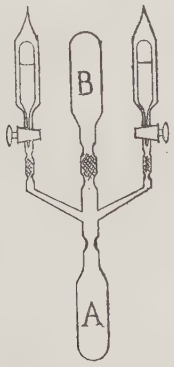


Fig. 23.

Appareil pour l'isolement du composé BCl^3. $POCl^3$.

L'analyse du composé obtenu est très facile. On détermine le poids total de substance par différence entre les poids du tube scellé chargé et vide. On ouvre le tube scellé sous l'eau et on titre l'acidité totale au moyen de soude normale en présence d'hélianthine. Cette acidité correspond à la totalité d'acide chlorhydrique et à un hydrogène de l'acide phosphorique. Finalement on dose la quantité d'ion chlore en solution, par précipitation au moyen du nitrate d'argent.

L'action de l'eau sur le composé est la suivante :

$$POCl^3 + 3\ H^2O \rightarrow PO^4H^3 + 3\ ClH$$
$$BCl^3 + 3\ H^2O \rightarrow B\ (OH)^3 + 3\ ClH$$

Les analyses nous ont permis de fixer la composition de la combinaison formée entre le chlorure de bore et l'oxytrichlorure de phosphore. La formule brute est la suivante :

$$POCl^3.BCl^3.$$

TABLEAU VI.

Exemple d'un résultat d'analyse

	Trouvé	Calculé
Poids de la substance.	0,5845 gr.	
Quantité de soude normale. . .	14,99 cm^3	15,09 cm^3
Quantité d'ion chlore.	0,4565 gr.	0,4595 gr.

La méthode de l'observation de la fusion en tube scellé qui nous a servi à déterminer les valeurs reproduites dans le tableau V série III, a été utilisée pour déterminer le point de fusion du composé $POCl^3$. BCl^3, figurant dans ce même tableau :

Composition : 56, 5 o/o $POCl^3$ P.F. : $+ 82,5 \pm 1°$.

Cette valeur est la moyenne de toute une série de mesures. On voit qu'elle est notablement plus élevée que celle donnée par Gustavson pour le point de fusion en tube scellé + 73°.

Si nous revenons aux résultats divergents obtenus par Oddo et Gustavson, nous pouvons rechercher quel auteur a raison.

Gustavson travaillait avec un excès notable de chlorure de bore, il a constaté l'existence d'un composé d'addition entre BCl^3 et $POCl^3$. Nous savons maintenant que ce corps est insoluble dans BCl^3. La moindre addition de $POCl^3$ à BCl^3 provoque donc le dépôt en cristaux de la combinaison.

Oddo n'a très probablement pas, comme il le prétend, reproduit exactement les expériences de Gustavson. Il a étudié la cryoscopie du chlorure de bore dans l'oxytrichlorure de phosphore avec des teneurs certainement inférieures à 9 o/o en poids de chlorure de bore. Dans ces conditions la combinaison ne pouvait cristalliser dans le mélange, car, dans ce domaine c'est l'oxychlorure de phosphore qui se dépose d'abord, au refroidissement. Avec une teneur en chlorure de bore de 2 o/o, à condition d'abaisser la température jusqu'aux environs de — 5°, il aurait déjà pu constater l'existence d'un eutectique. Ce fait n'aurait pas manqué de le mettre sur la voie et, en augmentant la teneur en BCl^3 de son mélange jusqu'à environ 15 o/o il aurait vu finalement à la température ordinaire des cristaux se déposer, cristaux qui, à l'analyse, lui auraient donné la composition déjà indiquée par Gustavson : BCl^3. $POCl^3$.

§ 3. *Application de la loi de Raoult.*

Une application de la loi de Raoult peut donner une idée de

la grandeur moléculaire du composé double en milieu oxytrichlorure de phosphore. Le tableau VII donne les concentrations de ce composé.

TABLEAU VII

Calcul des proportions du composé ($POCl^3$ BCl^3) dans $POCl^3$

Quantité de $POCl^3$ en jeu : 13,4533 gr.

P. M. de ($POCl^3$ BCl^3) = 271,0

Poids de BCl^3 total ajouté à $POCl^3$.	$POCl^3$ corresp.	Poids du composé.	Poids du solvant résiduel.	Poids du composé dans 100 de solvant.
0,0848	0,1108	0,1956	13,3425	1,46
0,2783	0 3641	0,6424	13,0892	4,91
0,6062	0,7920	1,3982	12,6613	11,05
1,1598	1,5300	2,6898	11,9233	22,62

Admettons pour constante cryoscopique de l'oxytrichlorure de phosphore la valeur 76, 8 préconisée par Walden, nous aurons comme poids moléculaires les valeurs :

$$M_1 = 76,8 \frac{1,46}{0,20} = 560$$

$$M_2 = 76,8 \frac{4,91}{0.70} = 537$$

$$M_3 = 76,8 \frac{11,05}{1,65} = 506$$

Le poids moléculaire correspondant à la formule simple BCl^3 $POCl^3$ est de 271. En solution dans l'oxychlorure de phosphore la combinaison double nous semble par conséquent polymérisée et avoir pour formule : $(BCl^3\ POCl^3)^2 = 542$.

CHAPITRE IV.

SYSTÈME CHLORE — OXYTRICHLORURE DE PHOSPHORE.

Après avoir étudié les trois systèmes, comportant chacun comme un des constituants le chlorure de bore, nous avons abordé l'étude des mélanges de chlore et d'oxytrichlorure de phosphore. Le diagramme de solidification de ce système était inconnu. L'idée de l'établir nous est venue tout naturellement puisque nous avions déjà utilisé le chlore et l'oxytrichlorure comme constituants.

§ 1. *Résultats* :

Les principaux résultats exposés au sujet de ce système ont déjà fait l'objet d'une publication en collaboration avec M. Rollet (24).

Point de fusion de l'oxytrichlorure de phosphore. — Dans les années 1910 à 1912 une polémique éclata entre Walden et Oddo (25). Elle provoqua une série de travaux et de publications sur le point de fusion et la constante cryoscopique de $POCl^3$. Le litige peut se résumer ainsi :

Walden prétend avoir étudié un oxytrichlorure de phosphore dont le point de fusion est de + 1°25 et la constante cryoscopique 76,8 ; Oddo et Mannessier trouvent + 1°15 à 1°18 pour le point de fusion et 72 pour la constante cryoscopique ; dans 2 cas et 2 seulement, ils obtiennent + 1°37 pour le point de fusion, sans pouvoir reproduire à volonté ce chiffre élevé. Ils expliquent ces exceptions par la possibilité d'existence de deux variétés d'oxychlorure de phosphore.

Avec un produit que nous considérons comme pur, nous avons obtenu un point de congélation de + 1°15 ± 0,05.

Diagramme de solidification. — Dans le tableau VIII et la figure 24 nous avons réuni nos résultats expérimentaux. Le diagramme est caractérisé par un point de transition à — 55° ± 1,5 et à 56,7 ± 0,5 pour cent en poids d'oxytrichlorure de phosphore. L'eutectique se trouve à — 107°2 ± 0,5 et à 18,0 ± 0,5 pour cent. Il se manifeste avec netteté dans les mélanges dont la composition est comprise entre 9 et 77 pour cent.

TABLEAU VIII

Essai N°	Pour 0/0 en poids.	Température de solidification commençante.	Température eutectique.	Température de la transition.	Nombre d'expériences
			Série I		
1	0	— 103,0	—	—	3
2	5,9	— 104,0	—	—	4
3	9,8	— 104,85	— 106,6	—	2
4	13,4	— 105,65	— 107,0	—	2
5	19,6	— 105,9	— 107,1	—	2
6	31,0	— 84,1	— 106,6	—	3
7	38,8	— 73,1	— 106,6	—	2
8	44,5	— 68 9	— 105,9	—	2
9	51,3	— 61,3	— 107.4	—	6
10	56,8	— 53,4	— 107,0	—	7
11	62,8	— 46,5	— 106,6	— 55,3	2
12	67,1	— 41,7	— 107,5	— 55,5	3
			Série II		
1	100,0	+ 1,15	—	—	3
2	92.0	— 4,7	—	— 57,5	3
3	87,5	— 11,0	—	— 55,0	3
4	77,0	— 24,6	— 107,1	— 54,5	3
5	70,4	— 35,1	— 107,4	— 55,5	3
6	61,0	— 46,7	— 108,3	— 54,8	2
7	51,8	— 61,4	— 106,8	—	3
			Série III		
1	100,0	+ 1,15	—	—	3
2	93,64	— 0,9	—	—	5
3	90,33	— 2,5	—	—	3
4	96,1	— 1,0	—	— 55,0	3
5	94,8	— 2,3	—	— 55,0	3
6	90,3	— 7,2	—	— 53,2	3
7	86,0	— 11,6	—	— 53,5	3
			Série IV		
1	82,6	— 16,2	—	— 56,0	4
2	80,2	— 24,5	—	— 55,6	4
3	76,0	— 26,0	— 107,0	— 54,6	5
4	69,2	— 34,5	— 106,0	— 53,5	4

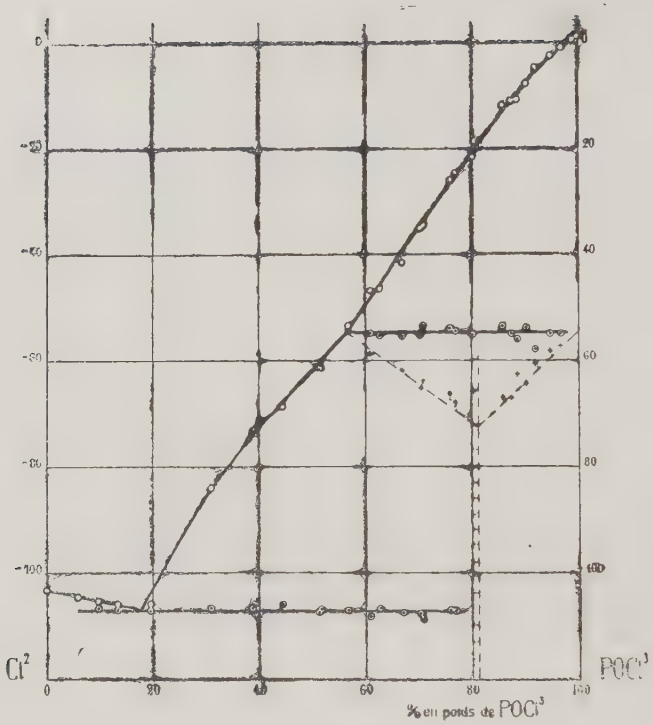


Fig. 24.

Diagramme de solidification du système Cl^2-$POCl^3$.

A titre d'exemple, la figure 25 reproduit deux courbes d'enregistrement photographique relatives aux mélanges à 70,5 pour cent et 62,2 pour cent de $POCl^3$. Considérons par exemple la courbe à 70,5 o/o de $POCl^3$. De a en e le mélange est mis à refroidir (durée 2 heures). On distingue en b le début de la solidification, et en c une très forte recalescence qu'une autre plus petite suit en d Ce dernier phénomène correspond à la solidification du mélange eutectique (— 107°). A partir de e on laisse le mélange se réchauffer jusqu'en h. On obtient en f la fusion de l'eutectique et en g un phénomène qui correspond à c. On fait alors refroidir sans laisser la température remonter plus haut et en i on retrouve à sa vrai place (— 55°), le phénomène c ; k marque encore l'eutectique.

L'existence d'un phénomène thermique particulier, manifesté

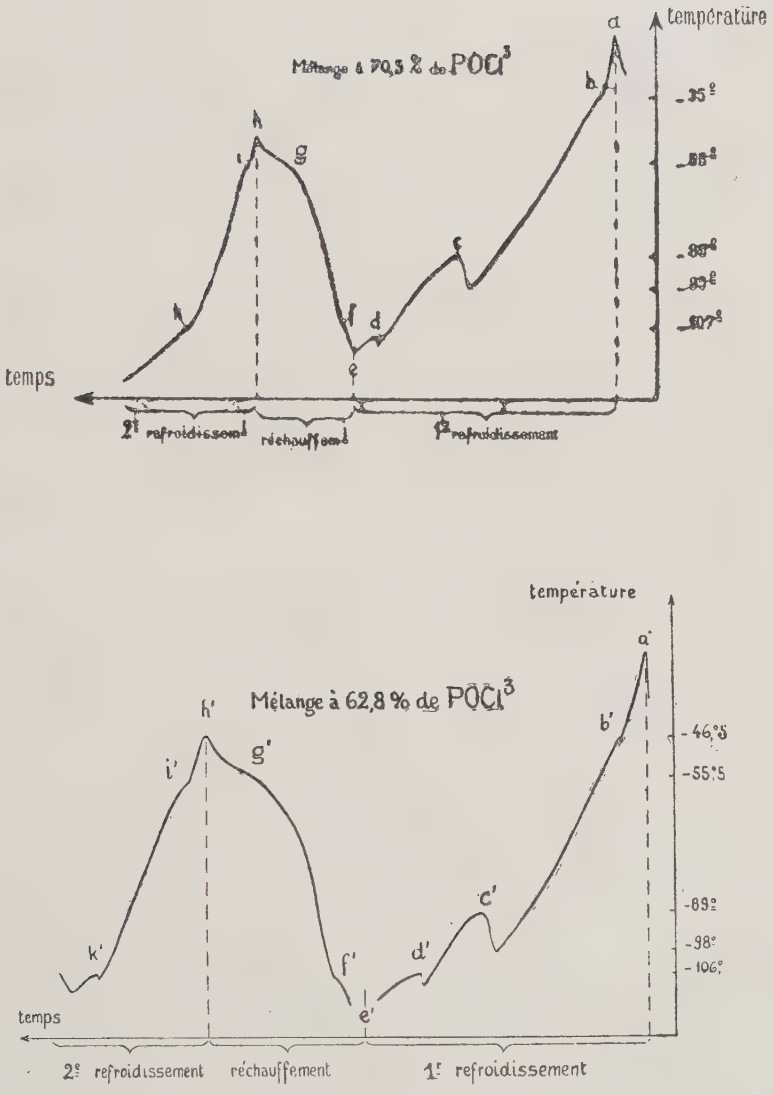


Fig. 25.

Exemples de courbes d'enregistrement du système Cl^2-$POCl^3$.

en c en g et en i nous a fait penser un moment à une transformation de l'oxychlorure de phosphore. Cependant l'absence du phénomène sur le corps pur et son extrême petitesse avec les mélanges très pauvres en chlore nous a conduit à admettre une combinaison qui se manifeste par un point de transition. Nous avons entrepris alors une étude comparative des durées de palier. Pour éviter les phénomènes de retard qui se montrent lors du refroidissement (souvent de l'ordre d'une cinquantaine de degrés) et aussi pour bénéficier d'une réaction plus complète nous nous sommes adressé aux réchauffements. A la température de — 55° pendant le refroidissement l'oxytrichlorure de phosphore déjà déposé réagit avec le liquide restant pour former une combinaison. La réaction n'est pas complète. Elle l'est un peu plus après un contact d'un certain temps ; aussi nous avons utilisé les courbes de réchauffement, obtenues en général de 3 à 4 heures après l'apparition de la combinaison.

Il s'agissait de rapporter les durées c'est-à-dire les longueurs de palier obtenues sur l'enregistrement, à une même vitesse de réchauffement et à une même masse du mélange mis en œuvre.

Nous avons mesuré la longueur de chaque palier et la pente de la courbe correspondante avant la manifestation du palier. On interpole sur un graphique pour ramener toutes les mesures à la même pente. Cette première correction est petite, les vitesses de réchauffement étant voisines. Puis la longueur du palier est ramenée à l'unité de masse du mélange. Le tableau IX résume les résultats expérimentaux des mesures de longueurs de paliers ; la figure 24 en montre l'application à l'ensemble du diagramme. Les chiffres obtenus se rapportent à une unité arbitraire de durée de palier.

Cette étude comparative des durées de palier montre qu'à — 55° le maximum de l'effet thermique est obtenu avec des mélanges de compositions comprises entre 76 et 83 pour cent de $POCl^3$. Un composé tel que $POCl^3$. Cl^2 correspond à 68,4 pour cent, et de même $2POCl^3$. Cl^2 à 81,2 pour cent. Nous admettons par conséquent que la combinaison formée a pour formule :

$$2POCl^3\ Cl^2 \text{ ou plus simplement } POCl^4.$$

Nous proposons pour cette combinaison nouvelle le nom d'*oxytétrachlorure de phosphore*.

TABLEAU IX

Calcul des longueurs de palier de la transition

Pour cent en poids de $POCl^3$	Moyenne des longueurs de palier pour la même vitesse de réchauffement.	Masse du mélange	Longueur de palier pour 1 gr. de mélange.
	Série I		
67,1	19	24,68	77
	Série II		
92,0	8 8	15,25	58
87,5	23,3	16,05	145
77,0	29,0	18,25	159
70,4	26,0	19,95	130
61,0	11,0	23,05	47,5
	Série III		
96,8	4,5	20,06	23
94,8	5,8	20,48	28
90,3	20.7	21.53	97
85,9	30,5	22,63	135
	Série IV		
88,6	16,5	20.44	80
80,2	24,5	22,59	108
76,0	29,5	24,49	120
69,2	25,0	26,20	96

§ 2. *Tentative pour isoler la combinaison.*

L'analyse thermique nous a donc mis en évidence la formation en dessous de la température de —55° d'un oxytétrachlorure de phosphore. Nous avons essayé d'isoler la combinaison ; nous avons réalisé un mélange d'oxytrichlorure de phosphore et de chlore titrant environ 60 o/o en $POCl^3$ et nous l'avons introduit dans le tube représenté par la figure 26. Les produits étant condensés dans l'oxygène liquide nous avons scellé ce tube à son extrémité après avoir fait le vide à la pompe Dunoyer. Ensuite nous l'avons immergé pendant plusieurs heures dans la neige carbonique en agitant. Nous avions alors dans le tube scellé outre la phase vapeur, une phase solide : la combinaison, et une phase liquide en équilibre à — 80° avec le solide (liquide de composition : 34 o/o en poids de $POCl^3$). Nous avons retourné le tube dans le mélange réfrigérant et laissé ainsi le solide s'égoutter à travers le coton de verre. La filtration et l'égouttage ont duré environ quatre heures. Nous avons scellé le tube à son étranglement médian, séparant ainsi en 2 tubes scellés la combinaison et le liquide.

Fig. 26.

Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxytétrachlorure de phosphore.

Le tube contenant la combinaison contient en réalité, outre la phase solide, du liquide imprégnant ce solide. Il nous était impossible par un simple égouttage d'obtenir un solide sec. En effet dans le tube abandonné sans interruption dans la neige carbonique durant 3 jours on voit les petits cristaux jaunes de la

combinaison perdre un peu de leur apparence sèche : en retournant le tube avec précautions quelques gouttelettes de liquide apparaissent.

Nous n'avons pas cherché à analyser le contenu de nos deux tubes scellés. Nous nous sommes borné à déterminer dans les deux tubes la température de fusion finissante.

Nous avons appliqué la méthode (décrite au chapitre précédent) qui consiste à observer à quelle température les derniers cristaux disparaissent. Pour le tube scellé contenant la combinaison nous avons toujours trouvé — 32° et pour le tube contenant le liquide — 80°. Ce dernier résultat nous montre bien que nous avions l'équilibre quand nous avons séparé en deux le tube scellé initial.

En se reportant au diagramme de la figure 24 nous voyons que le liquide dont la température de solidification commençante est à — 32° a pour composition 72 o/o en oxytrichlorure de phosphore, ce qui nous met assez près de la composition $POCl^5$ (68,4 o/o). Le résultat écarte cependant cette combinaison car en fait nous n'avions pas dans ce tube scellé la combinaison pure, mais un mélange de la combinaison et de liquide d'imprégnation de composition 34 o/o en $POCl^3$.

Puisque le contenu du tube a pour composition globale 72 o/o il est impossible d'avoir affaire à la combinaison $POCl^5$ (68, 4 o/o) mélangée à du liquide de composition 34 o/o. La combinaison doit avoir une teneur plus forte en $POCl^3$. Si nous admettons, selon le diagramme de Tammann : $POCl^4$ (81,2 o/o), nous trouvons que dans 100 gr. de mélange il y a : 19 gr. de liquide à 34 o/o et 81 gr. de la combinaison $POCl^4$.

Un simple égouttage peut fort bien donner un tel mélange. L'expérience qui vient d'être décrite permet de tirer la conclusion suivante : Il ne nous semble pas que l'on puisse avoir affaire à une combinaison de formule $POCl^5$. Le résultat est compatible avec la formule déduite du diagramme de Tammann : $POCl^4$.

L'oxytétrachlorure de phosphore est un solide jaune cristallisant en petits prismes allongés. Son point de fusion ne peut être fixé puisque à — 55° il subit une décomposition en chlore et oxytrichlorure.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les diagrammes d'équilibre de quatre systèmes binaires ont été étudiés.

1° *Système : chlore — chlorure de bore.*

Le point de fusion du chlore a été trouvé à — 103°,0 ± 0,3, celui du chlorure de bore à — 108°,7 ± 0,3.

Le diagramme comporte un point d'eutexie dont voici les coordonnées : 65,5 pour cent en poids de BCl^3 et — 135°,4 + 0,3.

Aucune combinaison ne s'est révélée, et l'existence d'un chlorure supérieur à BCl^3, formé par union directe avec le chlore, nous paraît peu probable.

2° *Système : acide chlorhydrique — chlorure de bore.*

L'acide chlorhydrique fond à — 115°,5 ± 0,3. Il subit à — 175° ± 1 une transformation déjà signalée par Eucken et Karwat (20) à — 176°.

Le diagramme montre un point d'eutexie dont voici les coordonnées : 44 pour cent de BCl^3 et — 134°,5 ± 0,3.

3° *Système : chlorure de bore — oxytrichlorure de phosphore.*

Le point de fusion de l'oxytrichlorure de phosphore est à + 1°,15 ± 0,05.

Le diagramme montre une combinaison à fusion congruente : + 82°,5 ± 1, qui répond à la formule brute BCl^3. $POCl^3$. Un point d'eutexie se trouve à 91,0 ± 0,5 pour cent de $POCl^3$ et — 3°,2 ± 0,2. L'autre point d'eutexie se confond avec le point de fusion du constituant pur : BCl^3.

La combinaison BCl^3. $POCl^3$ a déjà été signalée par Gustavson (22), elle fut ensuite mise en doute par Oddo (23). Une tentative de détermination de la grandeur moléculaire de cette combinaison par cryoscopie dans l'oxytrichlorure de phosphore nous a donné : $(BCl^3. POCl^3)^2$.

4) *Système chlore — oxytrichlorure de phosphore.*

Le diagramme comporte un point d'eutexie et un point de transition dont voici les coordonnées :

point d'eutexie : : 18,0 ± 0,5 o/o de $POCl^3$, — 107° ± 0,5
point de transition : 56,7 ± 0,5 o/o de $POCl^3$, — 55° ± 1,5.

A la température de — 55° on a la réaction d'équilibre :

$$\text{liquide} + POCl^3 \lessgtr POCl^4$$

La combinaison nouvelle à laquelle nous accordons la formule brute $POCl^4$ se présente en petits prismes jaunes.

5° *Chlorure de bore.*

Les propriétés physiques de ce corps ont été peu étudiées. Le point de fusion n'a été déterminé que par Stock (11) qui indique — 107°. Nous avons trouvé : — 108,7 ± 0,3° par analyse thermique d'un corps qui nous a paru pur.

La constante cryoscopique n'a jamais été déterminée ; elle nous semble être voisine de 40.

La grandeur moléculaire du chlorure de bore en solution n'a pas fait l'objet de mesure. La cryoscopie dans le chlore liquide et l'acide chlorhydrique liquide comme solvants, indique que le chlorure de bore est principalement à l'état : BCl^3.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(1) *Baume.* — Questions chimiques d'actualité. Masson 1923. Recherches physico-chimiques sur les gaz liquéfiés. p. 1 à 25.

(2) *Stock.* — Bull. Soc. Chim. t. 52 (1932) p. 697

(3) *Hackspill et Couder.* — Chimie Industrie année 1924, S. p. 404.

(4) *Pellaton.* — J. chim. phys. t. 13 (1915) p. 439.

(5) *Guye et Boubnoff.* — J. chim. phys. t. 9 (1911) p. 293.
Biltz et Meinecke. — Z. anorg. allg. Chem. t. 131 (1923) p. 7.

(6) *Baume.* — J. chim. phys. t. 9 (1911) p. 245.

(7) *A. Stieber.* — Thèse Paris (1933).

(8) *Kroll.* — Z. anorg. allg. Chem. t. 102 (1918) p. 22.

(9) *Guye.* — J. chim. phys. 1909-13 passim.
Baume. — J. chim. phys. 1909-13 passim.
Trautz et Gerwig. — Z. anorg. allg. Chem. t. 146 (1925) p. 1.

(10) *Beckmann.* — Z. physik Chemie t. 44 (1903) p. 169.
Z. Elektro Chemie t. 15 (1909) p. 335.

(11) *Stock et Priess.* — Ber. 47 (1914) p. 3111.

(12) *Graff.* — C. R. 196 (1933) p. 1390.

(13) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, n° 6 chlore p. 41.
Olszewski. — Monatsh. 5 (1884) p. 127.
F. M. G. Johnson. Mc Intosh. — J. Am. Soc. 31 (1909) p. 1140.
Estreicher, Staniewski. — Anz. Krakau. Akad. (1910) A 350
Henglein, V. Rosenberg Muchlinski. — Z. Phys. II (1922).
Henglein. — Z. anorg. Ch. 123 (1922) p. 160.
Eucken, Karwat. — Z. phys. Ch. 112 (1924) p. 475.

(14) *Taylor et Hildebrand.* — J. Am. Soc. 45 (1923) p. 685.

(15) *Waentig et Mc Intosh.* — Proc. Roy. Soc. Canada (3) 9 (1915) p. 207.

(16) *Fischer et Thiele.* — Z. anorg. Ch. 67 (1910) p. 304.
(17) *Landolph.* — C. R. 86 (1878) p. 601.
(18) *Graff.* — C. R. 197 (1933) p. 754.
(19) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,* n° 6 Chlore p. 118.
Olszewski. — Monatsh. 5 (1884) p. 127.
Estreicher. — Z. phys. Ch. 20 (1896) p. 607.
A. Ladenbourg, Krugel. — Ber. 33 (1900) p. 638.
Beckmann, Waentig. — Z. anorg Ch. 67 (1910) p. 59.
Baume. — C. R. 148 (1909) p. 1323.
Baume, Perrot. — J. Chim. phys. 12 (1914) p. 229.
Henglein. — Z. Phys. 18 (1923) p. 68.
F. Simon, v. Simson. — Z. Phys. 21 (1924) p. 172.
Eucken Karwat. — Z. phys. Ch. 112 (1924) p. 472.
Paneth, Rabinowitsch. — Ber. 58 (1925) p. 1145.
(20) *Eucken, et Karwat.* — Z. phys. Ch. 112 (1924) p. 472.
Simon et Simson. — Z. Phys. 21 (1924) p. 173.
(21) *Beckmann et Waentig.* — Z. anorg. Chem. 67 (1910) p. 51.
(22) *Gustavson.* — Ber. 411 (1871) p. 975.
(23) *Oddo et Tealdi.* — Gazz. chem. ital. 3311 (1903) p. 430.
(24) *Rollet et Graff.* — C. R. 197 (1933) p. 555.
(25) *Walden.* — Z. anorg. Chem. 68 (1910) p. 307.
Oddo et Mannessier. — Z. anorg. Chem. 73 (1912) p. 259.
Walden. — Z. anorg. Chem. 74 (1912) p. 310.
Oddo et Mannessier. — Z. anorg. Chem. 79 (1913) p. 281.

POITIERS. — IMP. L'UNION

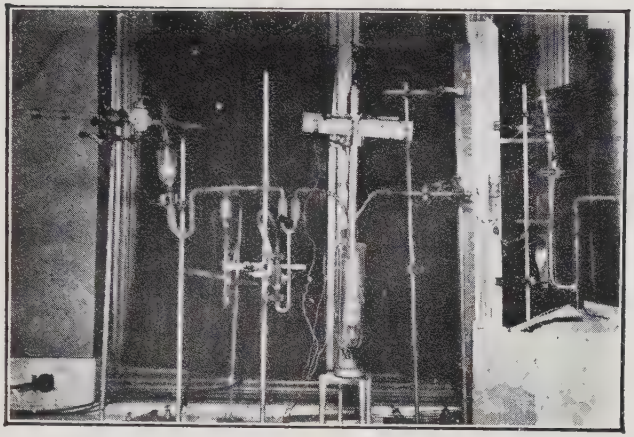
SECONDE THÈSE

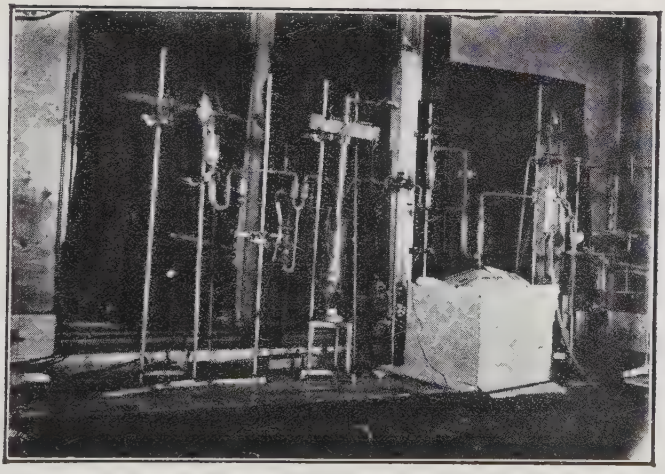
PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

COMPLEXES ORGANIQUES DE L'ACIDE BORIQUE

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 11 mai 1934
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHE.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 15 mai 1934
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,
J. DRESCH.





Dispositif expérimental pour l'étude du système BCl^3-HCl.